

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Romana Čulina

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Darko Landek, dipl. ing.

Student:

Romana Čulina

Zagreb, 2018.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Darku Landeku na mentorstvu i stručnoj pomoći u realizaciji ovog rada i dr.sc. Saši Kovačić na pruženoj stručnoj pomoći..

Romana Čulina



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Romana Čulina** Mat. br.: 0035201156

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj nitriranja titanijeve legure Ti6Al4V na svojstva PACVD prevlake TiCN**

Naslov rada na engleskom jeziku: **The effect of Ti6Al4V titanium alloy nitriding on the properties of PACVD coating TiCN**

Opis zadatka:

Titanijeva legura Ti6Al4V posjeduje povoljna mehanička, korozivna i biokompatibilna svojstva, ali nije dovoljno otporna na trošenje. Povišenje otpornosti na trošenje može se postići postupcima modificiranja i prevlačenja površine. U teorijskom dijelu rada treba opisati mogućnosti poboljšanja mehaničkih i triboloških svojstava titanijeve legure Ti6Al4V primjenom postupaka modificiranja i prevlačenja površine.

U eksperimentalnom dijelu rada treba predložiti radne parametre i provesti modificiranje i prevlačenje površine titanijeve legure Ti6Al4V slijedećim postupcima: nitriranjem u solnoj kupci TENIFER, PACVD prevlačenjem prevlakom TiN/TiCN te dupleks postupkom nitriranja i prevlačenja. Na proizvedenim prevlakama ispitati hrapavost površine te debljinu, adhezivnost i mikrostrukturu prevlake.

Na osnovi rezultata ispitivanja procijeniti utjecaj nitriranja titanijeve legure Ti6Al4V na svojstva PACVD prevlake TiN/TiCN.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i dobivenu stručnu pomoć.

Zadatak zadan:

30. studenog 2017.

Rok predaje rada:

1. rok: 23. veljače 2018.

2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2018.

3. rok: 21. rujna 2018.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 26.2. - 2.3. 2018.

2. rok (izvanredni): 2.7. 2018.

3. rok: 24.9. - 28.9. 2018.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Darko Landek

Predsjednik Povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	II
POPIS TABLICA	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD	1
TEORIJSKI DIO	2
2. TITAN I NJEGOVE LEGURE	3
2.1. Svojstva titana i njegovih legura	3
2.2. Legura Ti6Al4V	6
3. INŽENJERSTVO POVRŠINA	9
3.1. Nitiranje	10
3.1.1. Plazmatsko nitiranje	11
3.1.2. Nitiranje u solnoj kupci	13
3.2. Plazma potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze	16
3.3. Prevlake TiN, TiCN	20
4. METODE KARAKTERIZACIJE POVRŠINE I PREVLAKE	24
4.1. Hrapavost i topografija površine	24
4.2. Adhezivnost prevlake	25
4.3. Debljina prevlake	28
4.4. Mikrotvrdoća i nanotvrdoća	29
4.5. Mikroskopska analiza površine	30
EKSPERIMENTALNI DIO	34
5. PLAN I PROVEDBA ISPITIVANJA	35
6. REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA	41
6.1. Ispitivanje hrapavosti površine	41
6.2. Ispitivanje adhezivnosti prevlake	42
6.3. Ispitivanje debljine prevlake	43
6.4. Ispitivanje mikrotvrdoće i nanotvrdoće	44
6.5. Mikrostrukturalna analiza	47
7. ZAKLJUČAK	54
LITERATURA	55
PRILOZI	57

POPIS SLIKA

Slika 1. Kristalne strukture čistog titana[1]	3
Slika 2. Vlačna čvrstoća pri povišenim temperaturama za odabrane Ti-legure[1]	4
Slika 3. Statička izdržljivost nakon 150 sati opterećenja za odabrane Ti-legure[1]	5
Slika 4. Toplinsko očvršnuće (α b)-legura titana: 1. rastopno žarenje, 2. gašenje, 3. dozrijevanje, 4. hlađenje (zrak ili voda) [1]	7
Slika 5. Medicinski implantata izrađenih od metalnih materijala[2]	8
Slika 6. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina[5]	9
Slika 7. Mikrostruktura nitriranog sloja nakon plazmatskog ili plinskog nitriranja [6]	10
Slika 8. Utjecaj legirnih elemenata na: a) tvrdoću nitriranog sloja, b) dubinu nitriranog sloja[7]	12
Slika 9. Prikaz osnovnih kemijskih reakcija u solnoj kupki TF1 [10]	14
Slika 10. Dijagram postupka TENIFER i TENIFER QPQ [11]	14
Slika 11. Shematski prikaz postrojenja za nitrokarburiranje s naknadnom oksidacijom u solnim kupkama (TENIFER QPQ) [12]	15
Slika 12. Automatizirano postrojenje za nitrokarburiranje s naknadnom oksidacijom u solnim kupkama (TENIFER QPQ) [8]	16
Slika 13. Prevučena i neprevučena oštrica reznog alata [6]	16
Slika 14. Shematski prikaz PACVD uređaja [6]	18
Slika 15 Industrijska peć RUBIG GmbH Type PC 70/90 instalirana na Fakultetu strojarstva i brodogradnje]	19
Slika 16. Vrste struktura tvrdih prevlaka [17]	21
Slika 17. Stepenasto svrdlo prevučeno TiN prevlakom [19]	22
Slika 18. Glodalo prevučeno TiCN prevlakom [20]	23
Slika 19. Shematski prikaz parametara hrapavosti [22]	24
Slika 20. Shematski prikaz ispitivanja adhezivnosti prevlake Rockwellovom metodom [7] ...	26
Slika 21. Šest razreda klasifikacije ispitivanja adhezivnosti prevlake Rockwellovom metodom [7]	27
Slika 22. Ispitivanje debljine prevlake: a) uređaj za ispitivanje debljine prevlake, b) shematski prikaz osnovnih parametara ispitivanja [25]	28
Slika 23. a)Izgled i vršni kutevi penetratora kod Viskers-ovog tvrdomjera[27]	29
Slika 24. Fischerscope H100C (Helmut Fischer GmbH), Institut Jožef Stefan u Ljubljani[28]	30
Slika 25. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51	31
Slika 26. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) Tescan Vega TS5136LS[29]	32
Slika 27. Analiza provedena pomoću EDS detektora: a) EDS analiza spektra, b) kemijski sastav spektra [29]	33
Slika 28. Oblik i dimenzije ispitnog uzorka($\varnothing 15 \times 3$ mm)	36
Slika 29. Buehler Phoenix Alpha uređaj za brušenja	37
Slika 30. Položaj uzoraka za nitriranje u plazmi	38
Slika 31. Solna kupka za nitriranje postupkom TENIFER	39
Slika 32. Uređaj za učvršćivanje uzorka (zalijevanje) u polimernoj masi (topli postupak) ...	40
Slika 33. Uređaj za pripremu metalografskih uzoraka poliranjem	40
Slika 34. Otisak indentora tvrdomjera Rockwell C na uzorku s prevlakom TiN	42
Slika 35. HF1 razred klasifikacije prevlaka [40]	43

Slika 36. Trag trošenja na ispitnom uzorku TiN snimljen na svjetlosnom mikroskopu nakon provedbe ispitivanja debljine prevlake	44
Slika 37. Postupak ispitivanja mikrotvrdoće prema metodi Vickersu: a) utiskivanje indentora, b)fotografija otiska i c) mjerenje dijagonale otiska	44
Slika 38. Jezgra uzorka Ti6Al4V legure na svjetlosnom mikroskopu pri povećanju 1000:1 ...	47
Slika 39. Rub uzorka plazmatski nitrirane Ti6Al4V legure snimljen elektronskim skenirajućim	48
Slika 40. Rub uzorka nitrirane Ti6Al4V legure u solnoj kupci snimljen elektronskim skenirajućim mikroskopom	48
Slika 41. Slika ruba Ti6Al4V legure prevučene TiN: a pri povećanju 2400:1 na SEM mikroskopu, b) pri povećanju 4180:1 na SEM mikroskopu	49
Slika 42. EDS analiza matrice legure Ti6Al4V	50
Slika 43. EDS analiza površine uzorka nitriranog u plazmi	51
Slika 44. EDS analiza površine uzorka nitriranog u solnoj kupci	51
Slika 45. EDS analiza poprečnog presjeka uzorka prevučenog TiN prevlakom	52
Slika 46. EDS analiza nenagriženog poprečnog presjeka uzorka prevučenog sa TiN prevlakom	53
Slika 47. EDS analiza nenagriženog poprečnog presjeka uzorka prevučenog sa TiN prevlakom	53

POPIS TABLICA

Tablica 1. Mehanička svojstva legure Ti6Al4V [3]	6
Tablica 2. Primarni i sekundarni zahtjevi na svojstva tvrdih prevlaka [17]	20
Tablica 3. Osnovna fizikalna svojstva TiN prevlake[18]	22
Tablica 4. Osnovna fizikalna svojstva TiCN prevlake[18].....	23
Tablica 5. Tipovi tvrdoća prema Vickersu s obzirom na opterećenje[27]	29
Tablica 6. priprema ispitnih uzoraka od legure Ti6Al4V	35
Tablica 7. Kemijski sastav Ti6Al4V legure prema normi DIN 17851.....	35
Tablica 8. Plan ispitivanja.....	36
Tablica 9. Parametri plazmatskog nitriranja	37
Tablica 10. Parametri PACVD prevlačenja	38
Tablica 11. Parametri nitriranja u solnoj kupci TENIFER	39
Tablica 12. Kvaliteta površine ispitnih uzoraka.....	41
Tablica 13. Rezultati i ispitivanja mikrotvrdoće u jezgre osnovnog materijala na metalografski pripremljenom uzorku	45
Tablica 14. Rezultati i ispitivanja mikrotvrdoće na površini toplinski neobrađenog materijala	45
Tablica 15. Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće uzorka nitriranog u plazmi	45
Tablica 16. Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće uzorka nitriranog u solnoj kupci TENIFER ...	46
Tablica 17. Srednje vrijednosti mjerenja tvrdoće i maksimalnog pomaka prevlake TiN na uređaju Fischerscope H100C [28].....	46

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
<i>D</i>	μm	Vanjski promjer otiska kalote
<i>d</i>	μm	Unutarnji promjer otiska kalote
<i>e</i>	μm	Debljina prevlake
<i>Ra</i>	μm	Srednje aritmetičko odstupanje profila
<i>Rmax</i>	μm	Najveća visina neravnina
<i>Rz</i>	μm	Prosječna visina neravnina

SAŽETAK

U radu je provedeno modificiranje i prevlačenje površine titanijeve legure Ti6Al4V postupcima: plazmatsko nitiranje, nitiranjem u solnoj kupci TENIFER i PACVD prevlačenjem prevlakom TiN. U eksperimentalnom dijelu rada su predložene radne temperature i postupci prevlačenja i modificiranja površina. Provedena je karakterizacija prevlake ispitivanjem hrapavosti površine te debljine, adhezivnost i mikrotvrdoća prevlake. Površine uzoraka snimljene su na svjetlosnom i skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) te analizirane primjenom elektronske disperzijske spektroskopije (EDS). Iz EDS analize kemijskog sastava površine uzoraka nitiranih u solnoj kupci i plazmi nije utvrđena prisutnost dušika veća samo prisutnost kisika, što ukazuje da na površini uzoraka nije nastala zona spojeva veća samo oksidni film TiO₂. Ispitivanje mikrotvrdoće površine utvrđena je viša tvrdoće nitiranih uzoraka u odnosu na polazno stanje, što ukazuje na nastanak vrlo tanke difuzijske zone uz površinu uzoraka.

Ključne riječi: legura Ti6Al4V, plazmatsko nitiranje, TENIFER, PACVD TiN

SUMMARY

This paper shows a research conducted on the modification and coating of titanium alloy surfaces Ti6Al4V using the following methods: plasma nitration, nitration in solvents TENIFER and PACVD TiN coating. The experiment was propounded with working temperatures and coating, as well as the surface modification procedures. While doing the coating characterization, surface roughness and thickness, adhesion, and microfiber coating were taken into consideration. Sample surfaces were recorded on a light and scanning electron microscope (SEM) and therefore analyzed using electronic dispersion spectroscopy (EDS). The outcome of the EDS analysis of the chemical composition of the surface of nitrated samples in the salt and plasma showed no evidence of nitrogen. However, there was evidence of oxygen, which indicates that the surface of the samples did not produce sole zone compounds, although it did produce the oxide film TiO_2 . Further investigation of the microhardness of the surface shows that the higher hardness of nitrated samples was found when comparing it to the initial state. This indicates the formation of a very thin diffusion zone along the surface of the given samples.

Key words: Ti6Al4V alloy, plasma nitriding, TENIFER, PACVD TiN

1. UVOD

Titan i njegove legure se koriste u različitim oblicima inženjerske primjene, gdje je kombinacija mehaničkih i kemijska svojstva od presudne važnosti uz relativno malu masu i dobru korozijsku otpornost. Interes za titan i njegove legure započele su sa zrakoplovnim strukturama i proširile se kroz druge primjene. Kemijska i automobilska industrija, kao i proizvodi primijenjeni u medicinske svrhe, također su imali koristi od izvanrednih svojstava legure titana.

Nažalost, javlja se prekomjerno trošenje titanovih legura koje su uzrokovane svojstvenim postupcima što dovodi do mehaničke i kemijske nestabilnosti površine slojeva. Zbog loših triboloških obilježja titanovih legura potrebno je modificirati površinu. Razni su procesi bili prijedlog za poboljšanje otpornosti trošenja legura titana.

U ovome radu će se provesti prevlačenje površine titanijeve legure Ti6Al4V sljedećim postupcima: plazmatskim nitiranjem, nitiranjem u solnoj kupci TENIFER, PACVD prevlačenjem prevlakom TiN.

TEORIJSKI DIO

2. TITAN I NJEGOVE LEGURE

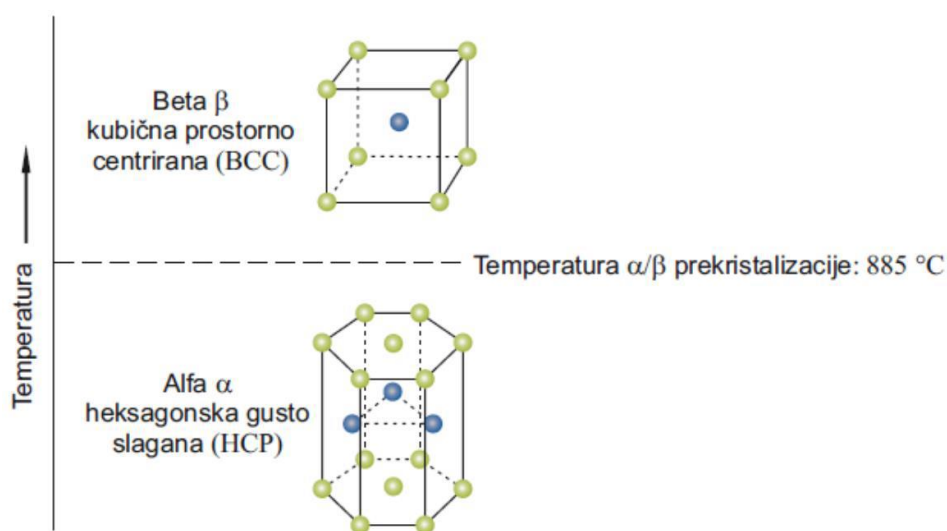
Titan (Ti) i njegove legure sve su zatupljeniji metalni materijali koji svoju primjenu mogu zahvaliti nizu odličnih svojstava. To su materijali koji se prvenstveno rabe i primjenama gdje do izražaja dolaze njihove jedinstvene karakteristike, a to su prije svega visoko čvrste strukture i primjene koje zahtijevaju otpornost na koroziju[1].

Titanove legure se prema mikrostrukтури na sobnoj temperaturi dijele na slijedeće skupine [1]:

- alfa legure (α)
- približno α legure
- $\alpha + \beta$ legure
- metastabilne β legure
- stabilne β legure

2.1. Svojstva titana i njegovih legura

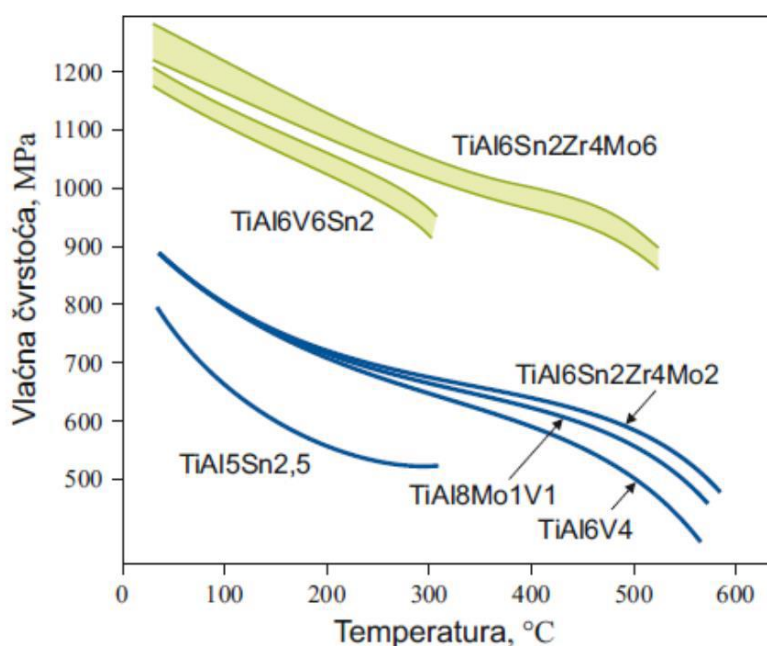
Titan je polimorfni metal koji posjeduje alotropske modifikacije kristalne rešetke. Na sobnoj temperaturi ima heksagonsku gusto slagano (HCP) rešetku, α -titan, koja na temperaturi 885 °C prelazi u kubičnu prostorno centriranu (BCC) rešetku, β -titan, koju zadržava do tališta, slika 1.[1]



Slika 1. Kristalne strukture čistog titana[1]

Osnovni razlozi primjene titana jesu sljedeći: [1]

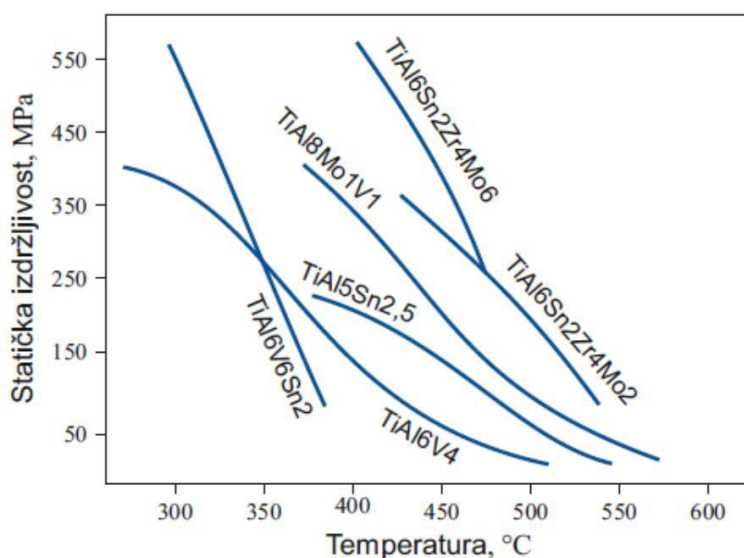
- Visoka čvrstoća. Vrijednosti vlačne čvrstoće kao i granice razvlačenja su vrlo visoke osobito kod toplinski obradljivih precipitacijski očvrnutih legura.
- Relativno niska gustoća. S gustoćom od oko 4500 kg/m³ titanove legure dvostruko su lakše od čelika i niklovih superlegura što im daje odličan omjer čvrstoće i gustoće.
- Visoka specifična čvrstoća; Visoka čvrstoća u odnosu na masu omogućuje titanovim legurama da supstituiraju čelik u mnogim primjenama gdje je odlučujuća čvrstoća i dobra lomna žilavost. Visoku specifičnu čvrstoću zadržavaju u širokom području temperatura od –200 do 550 °C.
- Visoka dinamička izdržljivost. Ti-legure imaju mnogo bolju dinamičku izdržljivost od Al-legura.
- Toplinska stabilnost. Legure titana postoje su do temperatura 315 °C odnosno 600 °C, ovisno o tipu legure, slika 2.



Slika 2. Vlačna čvrstoća pri povišenim temperaturama za odabrane Ti-legure[1]

Iz dijagrama je vidljivo da se vlačna čvrstoća smanjuje s porastom temperature za sve vrste legura.

- Korozijska postojanost koja je znatno je bolja od aluminijevih i čeličnih legura. Titanove legure visoko su postojane u različitim agresivnim medijima kao što su kloridne otopine, morska voda i kiseline. To zahvaljuju vrlo stabilnoj i postojanoj, čvrsto prionjenoj oksidnoj prevlaci koja nastaje na površini metala u oksidirajućoj okolini.
- Odlična biokompatibilnost: Ti i njegove legure otporne su na djelovanje tjelesnih tekućina što im daje značajnu prednost u medicini. dobra otpornost na puzanje; Određene legure titana (α legure) posjeduju znatnu otpornost na puzanje. Slika 3.prikazuje statičku izdržljivost za neke Ti-legure.



Slika 3. Statička izdržljivost nakon 150 sati opterećenja za odabrane Ti-legure[1]

Titan je nemagnetičan i vrlo dobro provodi toplinu (koeficijent toplinske vodljivosti:

$\lambda=16,75 \text{ W}\times\text{m}^{-1}\times\text{K}^{-1}$). Njegov koeficijent toplinske rastezljivosti ($\alpha=9\times10^{-6} \text{ K}^{-1}$) niži je od onog za čelik i duplo manji od aluminijevog što jamči visoku dimenzijsku stabilnost dijelova od titana. Neke legure titana s heksagonskom kristalnom strukturom zadržavaju dobru žilavost i pri niskim temperaturama. Nema prijelazne temperature žilavosti (α legure). Modul elastičnosti titanovih materijala kreće se u rasponu od 100 GPa do 120 GPa ovisno o sastavu i procesu preradbe i u većini konstrukcijskih primjena krutost je zadovoljavajuća.

Dijelovi od titana pokazuju veću krutost od aluminijevih, ali su u usporedbi s čelikom elastičniji.

Sposobnost hladnog oblikovanja je ograničena i ako se zahtijevaju veći stupnjevi deformacije potrebna su česta međuzarenja. Pri višim temperaturama oblikovljivost je bolja, ali se pri tom ne smije prijeći 950 °C zbog velikog afiniteta titana prema kisiku, vodik, dušiku i ugljiku. Pri toplinskoj obradi ili tijekom deformiranja na zraku površina se prekriva oksidnom prevlakom koju je potrebno naknadno mehanički ukloniti. Zato se sitni dijelovi toplinski obrađuju u vakuumu ili zaštitnoj atmosferi inertnog plina. Titan je teško obradljiv odvajanjem čestica jer je vrlo žilav pa se lijepi, a postoji opasnost i od zapaljenja strugotine. Sve vrste titanovih legura dobro su zavarljive u zaštitnoj atmosferi ili u vakuumu. Naposljetku, iako je titan četvrti najzastupljeniji element u zemljinoj kori, njegova cijena je visoka uslijed izrazite reaktivnosti i visoke temperature tališta (1670 °C). Proizvodni troškovi i naročito troškovi prerade ovih legura danas su još uvijek vrlo visoki, što djelomično ograničava primjenu. [1]

2.2. Legura Ti6Al4V

Legura Ti6Al4V najvažniji predstavnik $\alpha+\beta$ legure. Ove legure predstavljaju glavni dio proizvodnje titanovih materijala. One posjeduju najbolju kombinaciju mehaničkih svojstava i primjenjive su pri temperaturama 315-400 °C, nemaju tako dobra svojstva pri povišenim temperaturama kao α i približno α legure tako da se mogu samo kratkotrajno izlagati povišenim temperaturama premda nisu otporne na puzanje. $\alpha+\beta$ legure su općenito toplinski obradljive, očvrstljive rastopnim žarenjem i dozrijevanjem, do umjereno visokih čvrstoća. [1]. Mehanička svojstva legure Ti6Al4V navedena su u tablici 1.

Tablica 1. Mehanička svojstva legure Ti6Al4V [3]

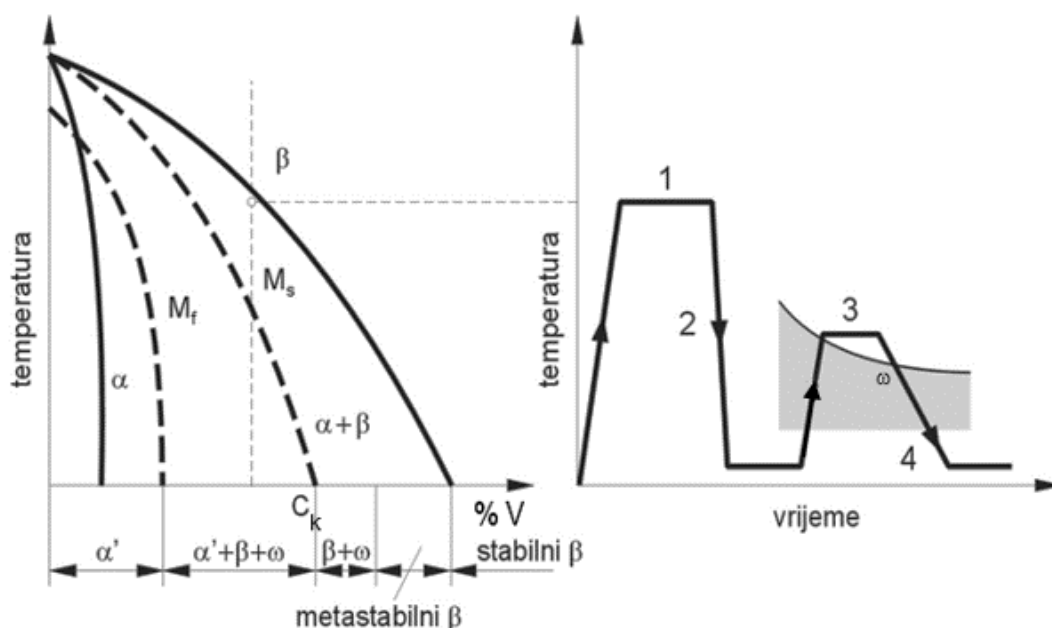
Vlačna čvrstoća	897-1000 MPa
Modul elastičnosti	120 GPa
Istezljivost	14 %
Kontrakcija	30 %
Tvrdoća prema Vickersu	342 HV0,1
Poissonov koeficijent	0,342
Smična čvrstoća	550 MPa
Udarni rad loma, KV	17 J

Ti6Al4V legura se proizvodi u količini jednakoj svim ostalim titanovim materijalima uključujući i čisti titan. Ta legura sadrži 90 % Ti, 6% Al i 4% V. Razvijena je 50-ih godina prošlog stoljeća i ima odlična mehanička svojstva te dobru obradivost. Iz navedenih razloga Ti6Al4V standardna je legura s kojom se uspoređuju ostale Ti-legure. [1]

Legure Ti6Al4V uobičajeno se koristi u slijedećim industrijskim primjenama [1]:

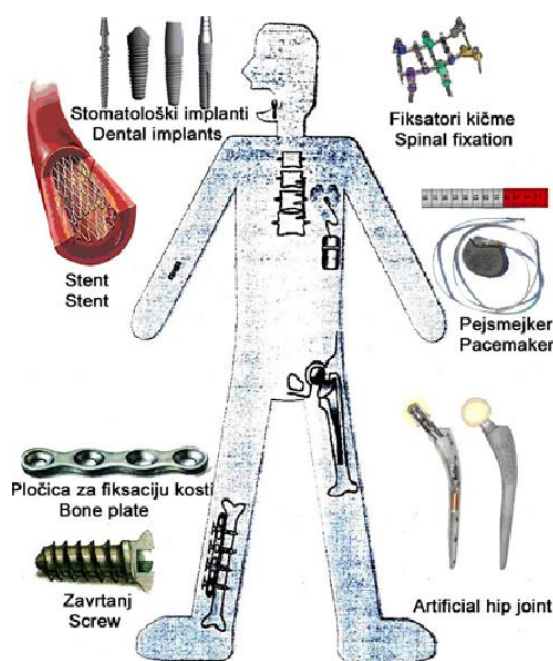
- izradi dijelova za automobilsku, svemirsku i avionsku industriju
- izradi implantata i proteza u medicini
- brodogradnji
- kemijskoj industriji
- izradi plinskih turbina
- izradi sportske opreme

$\alpha+\beta$ legure se rastvorno žare u blizini temperature α/β prekrystalizacije, slika 4. Ova se obrada primjenjuje za $\alpha+\beta$ legure s ciljem povećanja njihove čvrstoće. Rastopnim žarenjem se postiže β fazna mikrostruktura koja se brzim ohlađivanjem zadržava pri sobnoj temperaturi i potom dozrijeva kako bi se potaknulo izlučivanje sitnih precipitata α faze unutar β matrice koji otežavaju gibanje dislokacija i povišuju čvrstoću. Ovisno o sastavu legure i njenim pretvorbenim temperaturama (M_s , M_f) β faza se može i djelomično ili potpuno transformirati u igličastu α' strukturu po mehanizmu martenzitne pretvorbe, slika 4.



Slika 4. Toplinsko očvršnuće (α β)-legura titana: 1. rastopno žarenje, 2. gašenje, 3. dozrijevanje, 4. hlađenje (zrak ili voda) [1]

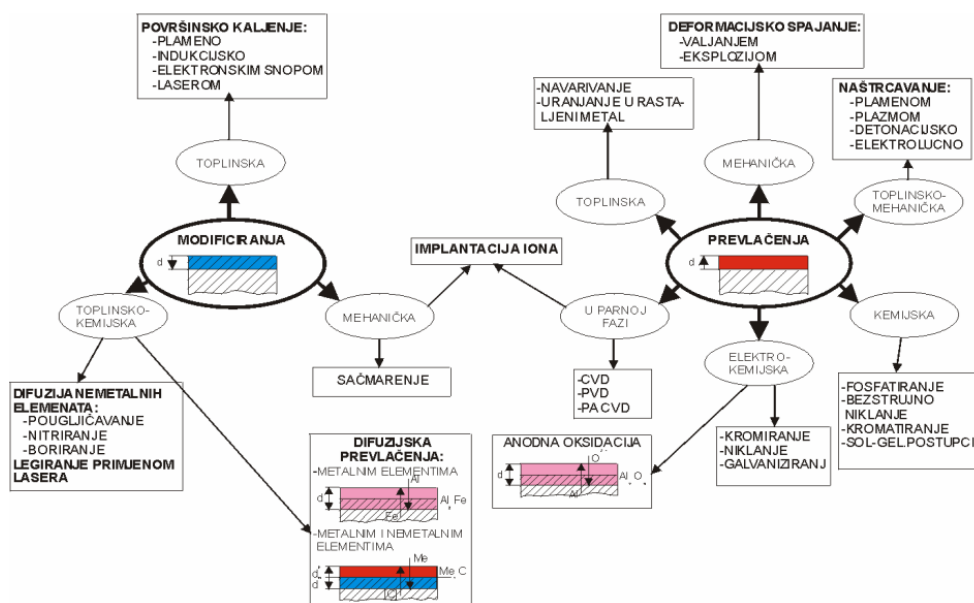
Jedna od najatraktivnijih značajki Ti6Al4V je njegova izvrsna biokompatibilnost. To omogućuje da legura bude jedno od najčešće korištenih materijala u biološkim implantatima, i u druge biomedicinske aplikacije. Modificirajući površinu, legura se može transformirati u učinkovitiji biomaterijal s manje šanse za neuspjeh. Kalcijev fosfat, hidroksiapatit, oksidni film i razni drugi premazani materijali su dokazani uspješno [4]. Slika 5. prikazuje neke primjere medicinskih implantata izrađenih od metalnih materijala[2].



Slika 5. Medicinski implantata izrađenih od metalnih materijala[2]

3. INŽENJERSTVO POVRŠINA

Inženjerstvo površina je znanstveno-tehnička disciplina koja se bavi proizvodnjom, ispitivanjem i primjenom površinskih slojeva. S obzirom na značajne pomake u tehnologijama, razvoju materijala, došlo je i do pomaka u inženjerstvu površina, te je prema fizikalnim i kemijskim zakonitostima procesa, izvršena podjela postupaka obrade površina i to na postupke modificiranja i postupke prevlačenja. Kod postupaka modificiranja, površinski sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti osnovnog metala, dok se kod postupaka prevlačenja, površinski sloj stvara na polaznoj površini, (slika 6.), [5].



Slika 6. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina[5]

Površinski slojevi razlikuju se od osnovnog materijala u pogledu kemijskog sastava, mikrostrukture, kristalne rešetke te ostalih fizikalnih i kemijskih svojstava koji daju različita eksploatacijska svojstva [5].

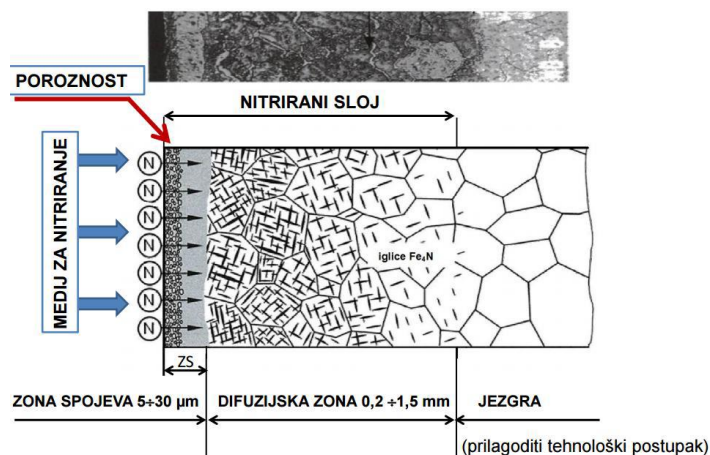
Tehnologija dupleks (eng. duplex) površinskih slojeva obuhvaća primjenu kombinacije dvaju ili više postupaka modificiranja ili prevlačenja površina.

Za potrebe ovoga završnog rada provedena su tri postupka: nitriranje u solnoj kupci TENIFER, PACVD prevlačenjem prevlakom TiN te postupak nitriranja u plazmi, detaljnije o njima opisano je u slijedećim potpoglavljima.

3.1. Nitiranje

Nitiranje je toplinsko-kemijski postupak modificiranja površine, koji se temelji na difuziji dušika u površinski sloj obrađivanog predmeta. S obzirom na to da se postupak nitiranja provodi na temperaturama ispod A_1 , odnosno 350 do 580°C, jezgra obrađivanog predmeta ne doživljava nikakve mikrostrukturne promjene, tj. ne dolazi do deformacije volumena, uz uvjet da je temperatura prethodno provedenog popuštanja ili žarenja bila viša od temperature nitiranja, [6].

Površinski sloj dobiven nitiranjem sastoji se od zone spojeva i difuzijske zone, (slika 6.). Zonu spojeva čini vanjski sloj, debljine do 30 μm , koji se kod nelegiranih čelika sastoji od nitrida željeza (Fe_4N , $\text{Fe}_2\text{-3N}$, Fe_2N), a kod legiranih čelika, osim željeznih nitrida, zona spojeva može sadržavati i nitride legirajućih elemenata (CrN , TiN , AlN , itd.) te karbonitride željeza i legirajućih elemenata (Fe_xCyN_z). Zona spojeva je tvrda i krhka, a kod nekih postupaka nitiranja, može se javiti i poroznost nakon dugotrajnog nitiranja. Ispod zone spojeva nitiranog sloja nalazi se difuzijska zona, koja je prilično tvrda i debela (20-1500 μm) i koja nastaje otapanjem dušika u željeznoj matrici i stvaranjem intersticijskih kristala mješanaca. Kod nelegiranih čelika, tijekom hlađenja dolazi do izlučivanja Fe_4N nitrida, dok kod legiranih čelika, tijekom hlađenja dolazi do izlučivanja nitrida i karbonitrida legiranih elemenata, [6]. Na slici 7. nalazi se mikrostruktura nitiranog sloja.



Slika 7. Mikrostruktura nitiranog sloja nakon plazmatskog ili plinskog nitiranja [6]

Postupkom nitiranja postiže se visoka površinska tvrdoća, povećanje otpornosti na trošenje, povećanje otpornosti na umor materijala, koroziju, trošenje, povećanje dinamičke izdržljivosti, te sniženje faktora trenja i povećanje hrapavosti površine te zanemarive deformacije, [6].

Postupak nitriranja može se provoditi u, [6]:

- plinu,
- solnim kupkama,
- plazmi (ionsko nitriranje).

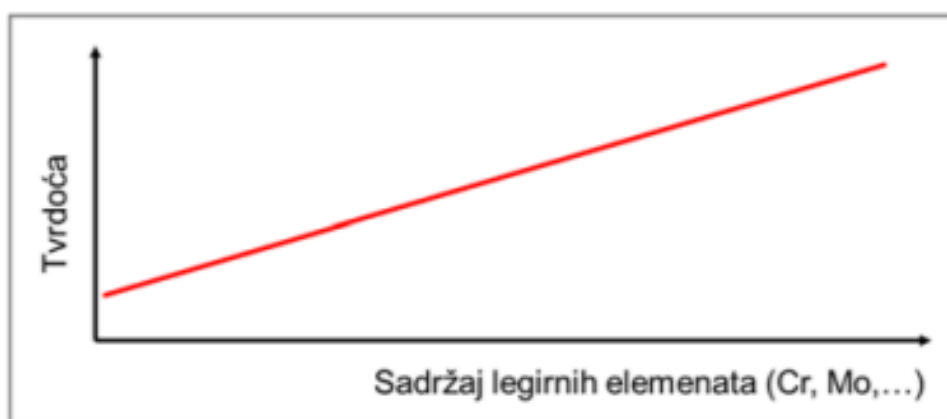
3.1.1. Plazmatsko nitriranje

Plazmatsko nitriranje je toplinsko-kemijski postupak površinske obrade materijala koji je razvijen kao alternativa plinskom nitriranju. Postupak se provodi u vakuumu zbog veće količine oslobođene energije ioniziranog plina, pri čemu obrađivani predmet predstavlja katodu, a stjenka retorte predstavlja anodu. Molekule plina za nitriranje u vakuumskoj komori pod djelovanjem visokog napona, od 400 do 1200 V ioniziraju i disociraju, nakon čega, tako dobiveni ioni velikom brzinom udaraju i difundiraju u površinu obrađivanog predmeta. Zbog velike topline koja se razvija udaranjem iona u površinu obrađivanog predmeta, ionizirani plin, osim što služi kao sredstvo za nitriranje, također služi i kao izvor topline za odvijanje procesa. Također, tijekom udaranja iona, dolazi do čišćenja površine obrađivanog predmeta od oksida i ostalih nečistoća. Ukoliko se doda argon, dolazi do još efektivnijeg čišćenja, radi dodatnog otprašivanja oksida izazvanog sudarima iona argona i površinskog sloja, [7].

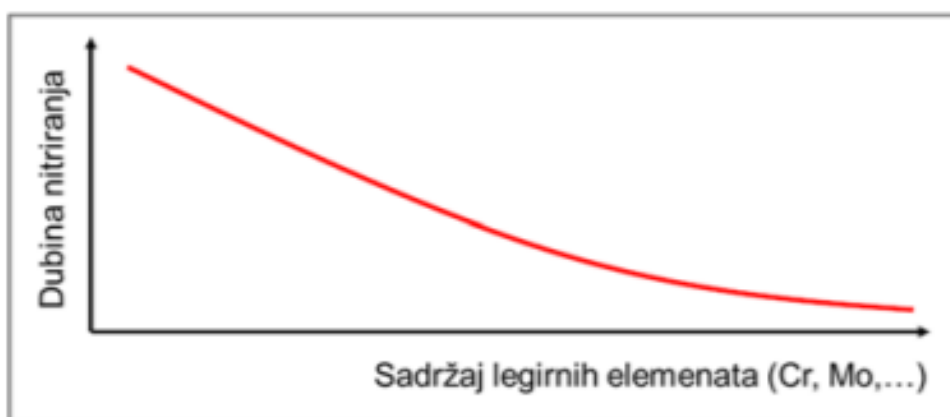
Kao i kod ostalih postupaka nitriranja, i kod plazmatskog nitriranja, nitrirani sloj sastoji se od zone spojeva i difuzijske zone, a zonu spojeva je moguće i izbjeći, što se postiže reguliranjem parametara procesa, kao što je sniženje udjela dušika u plinu za nitriranje, sniženje tlaka ili povišenje radnog napona, [7].

Na svojstva, sastav i dubinu nitriranog sloja utječu temperatura, vrijeme procesa, sastav plinova i parametri plazme. Također, mali utjecaj imaju i kemijski sastav i mikrostruktura obrađivanog predmeta, prethodna toplinska obrada, te hrapavost površine. Iako svaki parametar utječe različito na nitrirani sloj, u pravilu, što je viša temperatura, veća je dubina zone spojeva i difuzijske zone, ali dolazi do smanjenja površinske tvrdoće.

S obzirom na to da su vremena plazmatskog nitriranja kraća nego kod uobičajenih postupaka, postižu se više tvrdoće, a ukoliko se poveća vrijeme nitriranja, povećava se dubina nitriranog sloja, što opet utječe na smanjenje površinske tvrdoće. Istovremeno, legirajući elementi povećavaju tvrdoću nitriranog sloja, ali smanjuju dubinu uz oštiji prijelaz tvrdoće od površine prema jezgri, što je vidljivo na slici 8. [7]



a)



b)

Slika 8. Utjecaj legirnih elemenata na: a) tvrdoću nitriranog sloja, b) dubinu nitriranog sloja[7]

U odnosu na ostale postupke nitiranja, neke prednosti plazmatskog nitiranja su, [7]:

- manje deformacije,
- visoka čvrstoća i niža hrapavost obrađivanih predmeta,
- mogućnost kontroliranja dubine nitriranog sloja,
- manja krhkost ili ljuštenje slojeva uz više površinske tvrdoće,
- difuzijska zona sa ili bez zone spojeva,
- preciznija kontrola i regulacija parametara procesa,
- ekološki prihvatljiv postupak,
- mogućnost obrade različitog materijala (ljevova, nehrđajućih čelika, brzoreznih čelika, itd.),
- mogućnost automatizacije procesa, itd.

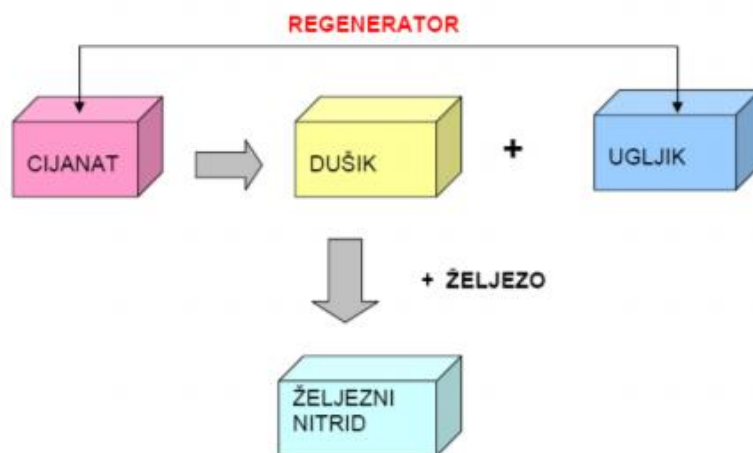
Nedostaci postupka bili bi [7]:

- složena i skupa oprema,
- mogućnost pojave krhkosti popuštanja tokom hlađenja,
- opasnost od pregrijavanja,
- teškoće s homogenošću i mjerenjem temperature kod većih predmeta i složenije, geometrije.

3.1.2. Nitiranje u solnoj kupci

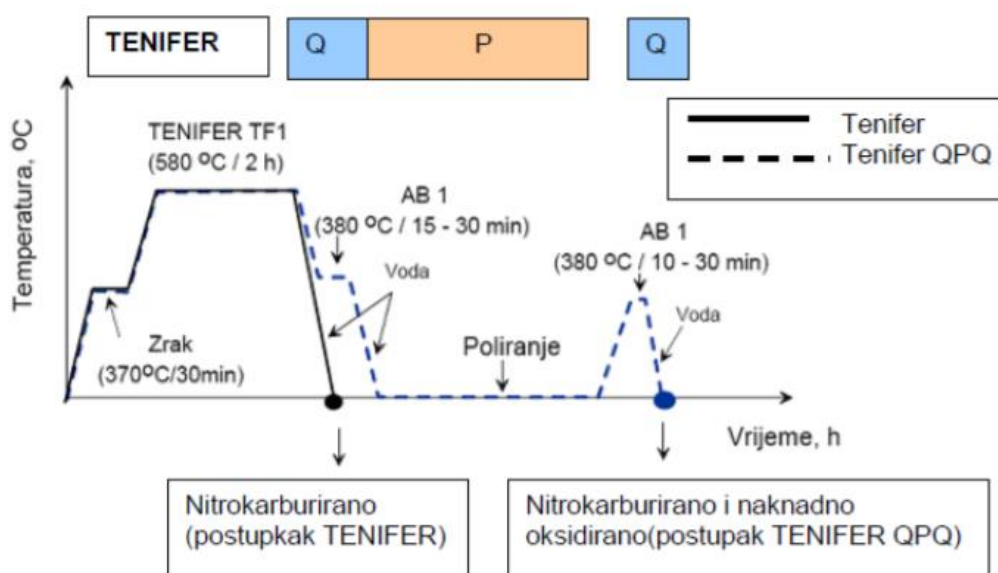
Nitiranje (odnosno nitrokarburiranje) u solnoj kupki, poznatiji kao TENIFER® postupak, jedan je od najjednostavnijih i najraširenijih postupaka toplinsko-kemijske obrade. Postupak je poznat i pod nazivom TUFFTRIDE®, a u Americi je poznat pod nazivom MELONITE® [8].

Osim samog postupka nitiranja TENIFER, postoje varijante: TENIFER Q, TENIFER QP, TENIFER QPQ. Slova u nazivu Q potječu od engleskih riječi „quenching“ (gašenje), P – polishing (poliranje) i odnose se na naknadnu obradu. Tako postupak TENIFER QPQ označuje da je na nekom obratku bilo provedeno nitiranje i naknadna oksidacija. Solna kupka u kojoj se vrši nitiranje sastoji se od soli TF1, dok u kupci u kojoj se vrši hlađenje i naknadna oksidacija je sol AB1. Postupak nitiranja u solnoj kupki je jednostavan za provedbu zato jer je potrebno nadzirati samo tri parametra: temperaturu, vrijeme obrade i sastav solne kupke. Solna kupka TF1 (slika 8.) u kojoj se provodi nitiranje sadrži alkalijeve cijanate (Na_2O_3 / K_2CO_3) i karbonate (NaOCN / KOCN). Udio cijanata u solnoj kupki treba biti oko 38 % CNO. Tijekom postupka nitiranja dolazi do reakcije između površine obratka i alkalijevih cijanata što dovodi do stvaranja alkalijevog karbonata i u manjoj količini cijanida u iznosu od 0,5 – 4 % CN kao što je prikazano na slici 9. Dodavanje sintetičkog regeneratora REG1 koji sadrži ugljik, dušik i vodik ponovno se uspostavlja optimalna aktivnost kupke TF1 tvoreći aktivne nitridne konstituenti. Što se više smanjuje udio ugljika time se povećava udio cijanida u kupki. Sama po sebi kupka TF1 nije otrovna te nisu potrebne sigurnosne mjere prilikom skladištenja [9].



Slika 9. Prikaz osnovnih kemijskih reakcija u solnoj kupki TF1 [10]

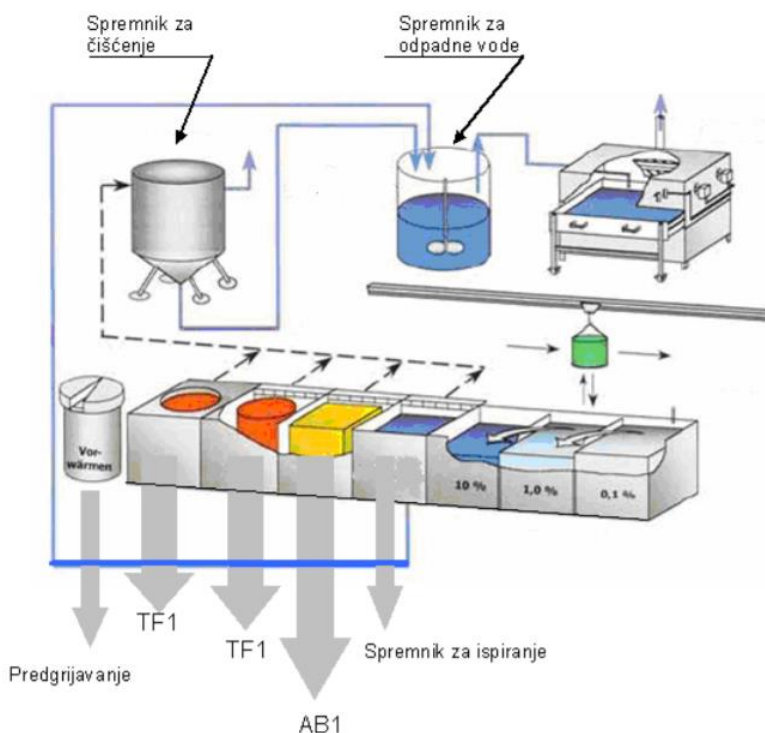
Postupak nitiranja se sastoji od nekoliko faza (slika 10). Prva faza je predgrijavanje na zraku pri temperaturi 350 – 400 °C u vremenu trajanja od 30 minuta. Zatim slijedi nitiranje u solnoj kupki TF1 pri temperaturi 580 °C u vremenu trajanja od dva sata i zatim ohlađivanje obratka u oksidativnoj kupki AB1 pri temperaturi 380 °C. Kupka AB1 osim što hladi obradak, ima i niz drugih prednosti kao što su: - oksidacijsko djelovanje pri čemu nastaje crni željezni oksidni sloj (magnetit), - pozitivan utjecaj na dimenzijsku stabilnost (mala mogućnost da dođe do pucanja).



Slika 10. Dijagram postupka TENIFER i TENIFER QPQ [11]

Vrijeme trajanja hlađenja ovisi o dimenzijama obratka te uglavnom iznosi 15 – 30 minuta (kako bi se izjednačila temperatura površine i jezgre). Nakon što se obradak ohladi na sobnu temperaturu (u vodi ili na zraku) ispiri se u toploj vodi kako bi se uklonili eventualni ostaci soli. Ako se postupak provodi samo do ovog stadija naziva se TENIFER Q proces, a nastali sloj se sastoji od zone spojeva, difuzijske zone i od oksidnog sloja Fe_3O_4 . U trećoj fazi slijedi poliranje obratka koje se izvodi upotrebom finog brusnog papira kojim se skida 2 – 3 μm površinskog poroznog sloja. 16 Prilikom poliranja treba paziti da se ne odstrani previše kako se ne bi narušila postojanost zone spojeva. Tako pripremljen obradak ima manju hrapavost površine i niži koeficijent trenja. Ovaj stadij se zove TENIFER QP proces. Nakon poliranja slijedi treća faza kada se obradak ponovno uranja u oksidativno kupku AB1 na temperaturi 380 °C u trajanju od 10 – 30 minuta s ciljem povišenja korozijske postojanosti [12].

Na kraju postupka obratci imaju lijepu tamno plavu boju. Ovaj stadij se zove TENIFER QPQ ili MELONIT QPQ. Postupak završnog uranjanja u oksidativnu kupku AB1 moguće je ponoviti više puta čime se postiže dodatno povećanje korozijske postojanosti. Izvedbu postrojenja za nitrokarburiranje s naknadnom oksidacijom prikazuje slika 11. Solne kupke TF1, AB1 i kupke za čišćenje postavljene su u niz i između njih je izveden automatizirani sustav prijenosa šarže.



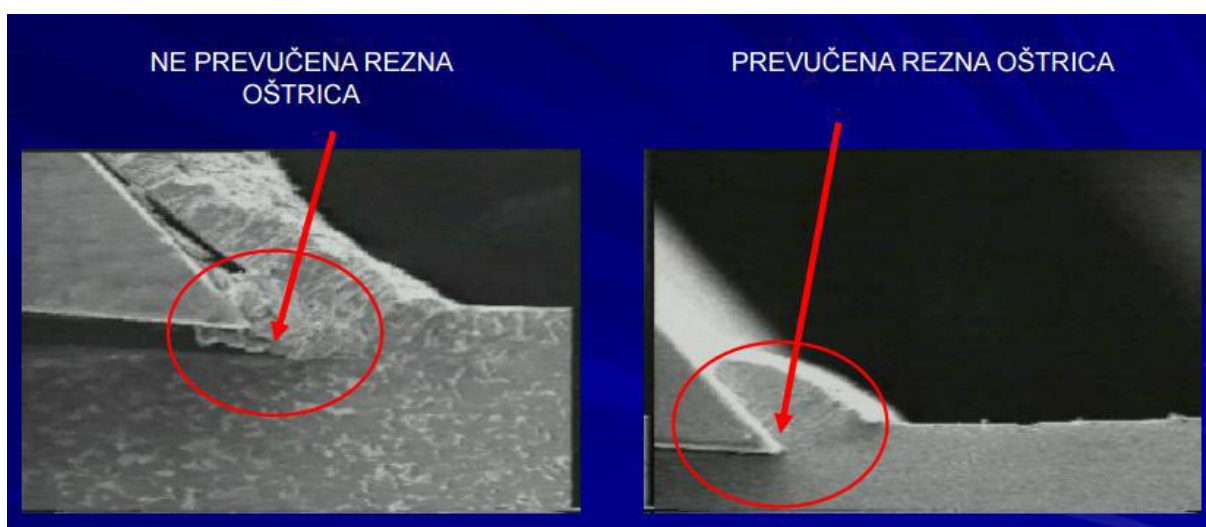
Slika 11. Shematski prikaz postrojenja za nitrokarburiranje s naknadnom oksidacijom u solnim kupkama (TENIFER QPQ) [12]



Slika 12. Automatizirano postrojenje za nitrokarburiranje s naknadnom oksidacijom u solnim kupkama (TENIFER QPQ) [8]

3.2. Plazma potpomognuto kemijsko prevlačenje iz parne faze

U posljednje vrijeme intenzivan je razvoj i primjena postupaka prevlačenja iz parne faze (eng. vapour deposition) kojima je osnovni cilj povećanje otpornosti na trošenje. Prevučeni slojevi na konstrukcijskim elementima i na alatima imaju niži faktor trenja i višestruko dužu trajnost nego neprevučeni dijelovi, [6]. Na slici 13. vidljiva je razlika između prevučene i neprevučene rezne oštrice alata.



Slika 13. Prevučena i neprevučena oštrica reznog alata [6]

Postupcima prevlačenja iz parne faze dobivaju se slojevi koji su vrlo tanki i tvrdi te mogu biti spojevi oksidne keramike (Al_2O_3 , TiO_2 ,...), neoksidne keramike (TiC , TiN , TiCN , TiAlN , TiAlSiN , B_4C , SiC ,...), metaloorganskih spojeva Me:CH (W_9C_3 ,...) te dijamantu sličnog ugljika (eng. Diamond Like Carbon - DLC), [6].

PACVD postupak, postupak je dobivanja tankih slojeva pri čemu obratci s PACVD slojevima imaju višestruko povećanu otpornost na različite mehanizme trošenja, povećanu otpornost na koroziju, postojanost svojstava pri radu na visokim radnim temperaturama i mali koeficijent trenja. Korozijska postojanost je jedno od najvažnijih svojstava PACVD slojeva, [13].

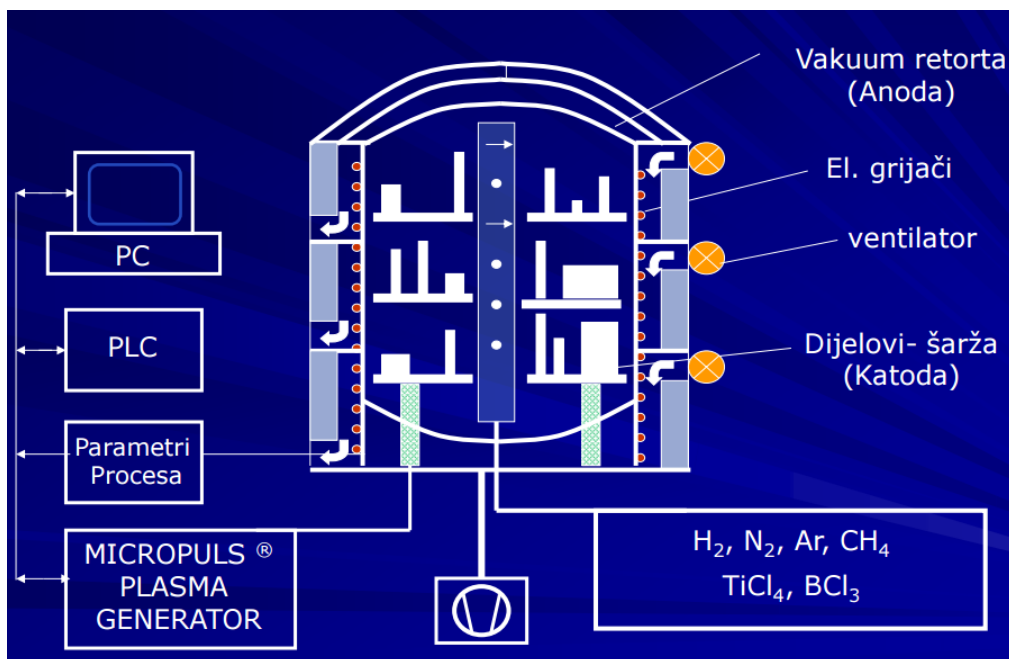
Jedan od glavnih zahtjeva kod svih postupaka prevlačenja jest dobra prionjivost prevlake na osnovni materijal, tj. adhezivnost prevlake. U samim počecima razvoja PACVD tehnologije, dobivale su se prevlake koje su bile vrlo dobro prionjive na tvrdi metal, dok je prionjivost na čelik relativno slaba.

Kasnijim razvijanjem PACVD postupka, problem prionjivosti na čelik riješio se korištenjem temperature obrade između 480 i 550°C , te temeljitim čišćenjem površine osnovnog materijala. Razlog tomu je postizanje najjače moguće veze između osnovnog materijala i prevlake, a to se može dobiti samo vrlo visokom čistoćom osnovnog materijala prije početka postupka prevlačenja. Optimalna čistoća površine osnovnog materijala postiže se prikladnim čišćenjem, a nakon toga slijedi i kemijsko čišćenje plazmom u kombinaciji sa fizikalnim uklanjanjem nečistoća raspršivanjem teškim ionima, [13].

Prednosti primjene PACVD tehnologije jesu sljedeće, [14]:

- nitiranje u plazmi + prevlačenje postupkom PACVD,
- nitiranje i prevlačenje (dupleks) moguće je provesti u jednom procesu – kontinuirano,
- niska temperatura procesa (ispod 500°C),
- nema promjena dimenzija obratka,
- prikladnost za masivne predmete kompliciranog oblika,
- nema emisija štetnih plinova,
- ekonomičnost postupka,
- efekt samočišćenja površine,
- velika pouzdanost (ponovljivost) postupka.

PACVD uređaj sastoj se od vakuumske komore s grijačima, vakuumske pumpe, generatora plazme, sustava za dobavu plinova (N_2 , Ar, H_2 , CH_4), sustava za dobavu prekursora ($TiCl_4$, $AlCl_3$, BCl_3) te PLC regulacijskog sustava, [14]. Shematski prikaz PACVD uređaja nalazi se na slici 14.



Slika 14. Shematski prikaz PACVD uređaja [6]

PACVD postupak koristi energiju elektrona kao metodu aktivacije kako bi se omogućilo odvijanje taloženja na niskim temperaturama i umjerenim brzinama. Kada se dovede električna energija dovoljno visokog napona u plin pri tlaku ispod 1,3 kPa, dolazi do dijeljenja plina i na taj način se proizvodi plazma koja se sastoji od elektrona, iona i elektronski pobuđenih vrsta. Plazma može biti aktivirana pulsirajućom istosmjernom strujom (DC), izmjeničnom strujom (AC), primjenom mikrovalne pobude (MW), izbojima radio frekvencije (RF) itd. Plinski reaktanti se ioniziraju i razgrađuju prilikom sudaranja s elektronima i odatle proizvode kemijski aktivne ione i radikale koji se zatim podvrgavaju heterogenoj kemijskoj reakciji, odnosno kemijskoj reakciji između dvaju elemenata različitih agregatnih stanja) na ili neposredno uz zagrijanu površinu supstrata gdje se taloži tanki sloj, [13].

Na slici 15. prikazan je PACVD uređaj tvrtke RÜBIG koji je instaliran u Laboratoriju za toplinsku obradu na Zavodu za materijale, FSB.



Slika 15 Industrijska peć RUBIG GmbH Type PC 70/90 instalirana na Fakultetu strojarstva i brodogradnje]

Stoga, za kvalitetnu provedbu PACVD postupka, trebaju biti zadani slijedeći parametri [15]:

- napon,
- napajanje generatora plazme,
- trajanje impulsa,
- pauza impulsa,
- tlak,
- temperatura prevlačenja,
- vrijeme prevlačenja,
- udio Ar, N₂, H₂, TiCl₄, AlCl₃, BCl₃.

PACVD postupak sa svojim karakteristikama predstavlja jedan od vrlo isplativih postupaka prevlačenja. Za razliku od PVD postupka, omogućuje prevlačenje obratka svih tipova, pri znano nižim temperaturama, što mu opet ostvaruje prednost nad CVD postupkom prevlačenja. Važnost PACVD postupka je njegova ekonomičnost jer se ostvaruju velike uštede na osnovnom materijalu koji prevučen ima duži životni vijek i manja su nenamjerna zaustavljanja proizvodnje zbog zamjene dijelova ili veće potrebe za održavanjem. PACVD postupak nije štetan za okoliš u usporedbi s drugim postupcima prevlačenja, što je u današnje vrijeme, kada je briga za okoliš veoma bitna, jedna vrlo važna činjenica.

3.3. Prevlake TiN, TiCN

U današnje vrijeme sve više se primjenjuju homogene, višeslojne tvrde prevlake (eng. hard coatings) koje su uobičajeno sastavljene od nitrida, borida i karbida prijelaznih metala (TiN, CrN, TiAlN, TiSiN, TiBN, TiAlAlN, TiCN, itd.), [16].

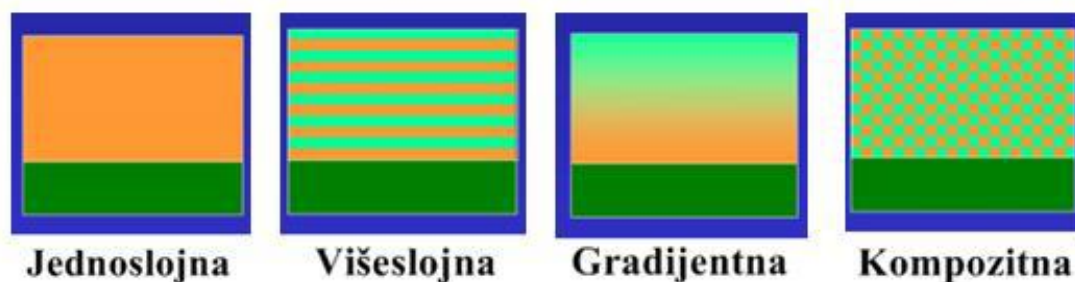
Izbor odgovarajuće tvrde prevlake ovisi o specifičnom tribološkom sustavu (materijal obratka, parametri obrade i materijal alata). Glavna uloga tvrdih prevlaka je poboljšanje triboloških svojstava raznih dijelova kao što su alati za rezanje i oblikovanje te različiti dijelovi strojeva kao što su klizni ležajevi, cilindri i ventili. Osim što štiti alat od trošenja, prevlake se koriste radi poboljšanja podmazivanja, povećanja kemijske postojanosti i otpornosti na koroziju. Prevlake uglavnom nemaju utjecaja na svojstva osnovnog materijala (podloge), ali mogu značajno promijeniti mehanička, toplinska, optička i električna svojstva površine podloge (osnovnog materijala), [16]. Neki od zahtjeva na svojstva tvrdih prevlaka prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Primarni i sekundarni zahtjevi na svojstva tvrdih prevlaka [17]

PRMARNI ZAHTJEVI	SEKUNDARNI ZAHTJEVI
dobra prionjivost na osnovni materijal(podlogu)	zaostala tlačna naprezanja
visoka tvrdoća zbog otpornosti na trošenje	niski koeficijent prijelaza topline
dovoljna žilavost radi sprječavanja pukotina i ljuštenja	kvalitetna i glatka površina bez pukotina
dobra kemijska postojanost	sitnoznata kristalna mikrostruktura

Prema mikrostrukтури, tvrde prevlake mogu se podijeliti na nekoliko osnovnih vrsta, (slika 16.) [17]:

- jednoslojne prevlake (eng. single layer coatings) – sadrže jednu strukturnu fazu,
- višeslojne prevlake (eng. multilayer coatings) – sadrže više slojeva različitog sastava s jasnim prijelazom između slojeva,
- gradijentne prevlake (eng. gradient coatings) – slojevi čiji se sastav postupno mijenja od jednog do drugog sloja, prijelaz između slojeva nije jasno izražen,
- kompozitne prevlake (eng. composite coatings) – jedna faza raspršena u kontinuiranoj matrici.



Slika 16. Vrste struktura tvrdih prevlaka [17]

Svojstva prevlaka mogu se podijeliti u slijedeće osnovne skupine, [17]:

- mikrostrukturna svojstva (debljina, kristalna struktura, kemijski sastav, mikrostrukтура, topografija površine, hrapavost),
- fizikalna i kemijska svojstva (gustoća, električna, magnetska, toplinska i optička svojstva, otpornost na koroziju i oksidaciju),
- mehanička svojstva (adhezivnost, tvrdoća, čvrstoća, žilavost, otpornost na trošenje, trenje).

Od svih svojstava primarnu važnost ima tvrdoća koja utječe na smanjene žilavosti, a i jedno i drugo svojstvo treba uzeti u obzir kada se raspravlja o otpornosti na trošenje. Razvoj triboloških prevlaka sve je više usmjeren prema povećanju žilavosti prevlaka (npr. primjenom višeslojnih prevlaka ili gradijentnih prevlaka sa slojevima različitih tvrdoća i žilavosti) te prema poboljšanju kemijske i toplinske otpornosti, [17].

U ovom radu, titanova legura Ti6Al4V prevučena je tvrdom prevlakom TiN. Titan nitrid (TiN) izuzetno je tvrdi keramički materijal koji se često koristi kao zaštitna prevlaka na titanovim legurama, čeliku, tvrdom metalu ili aluminiju radi poboljšanja svojstava površine samog materijala, odnosno proizvoda. Većinom se primjenjuje kao tanka prevlaka, debljine do 4 μm , [18]. Osnovna fizikalna svojstva TiN prevlake nalaze se u tablici 3.

TiN prevlaka u industriji se primjenjuje već dugi niz godina i zahvaljujući svojoj dobroj korozivskoj postojanosti, otpornosti na trošenje te niskom koeficijentu trenja primjenjuje se raznim dijelovima strojevima na reznim alatima, alatima za hladno oblikovanje, alatima za injekcijsko prešanje kalupa, ukovnja za toplo kovanje i dijelovima strojeva. S obzirom na to da je netoksična, vrlo često se koristi i u medicini, od instrumenata do implantata, a radi svoje lijepe zlatne, pa do smeđe boje (ovisno o toku plina N_2), te visoke otpornosti na koroziju, koristi se i u dekorativne svrhe, [19]. Na slici 17. prikazano je svrdlo prevučeno TiN prevlakom.

Tablica 3. Osnovna fizikalna svojstva TiN prevlake[18]

OSNOVNA FIZIKALNA SVOJSTVA	
Youngov modul elastičnosti, E	>250 GPa
Najviša radna temperatura	500°C
Tvrdoća po Vickersu	2300 ± 300 HV0,01
Faktor trenja prema čeliku	0,60 -0,65
Debljina prevlake	1-4 µm
Površinska hrapavost, R_a	0,2 µm
Boja prevlake	zlatna do smeđa



Slika 17. Stepenasto svrdlo prevučeno TiN prevlakom [19]

Titan karbonitrid (TiCN) također je prevlaka iz skupine neoksidne keramike, i koristi se kao prevlaka na raznim reznim alatima radi produljivanja vijeka trajanja. Karakteristike ove prevlake, kojima se ona ujedno i odlikuje su visoka tvrdoća, poboljšana otpornost na trošenje, dobra adhezivnim svojstvima, niski faktor trenja i slično. Poznata je i također po boljoj otpornosti prema oksidaciji i tvrdoći pri visokim temperaturama za razliku od TiC prevlake, a također i po boljoj mehaničkoj otpornosti, te nižem koeficijentu trenja u odnosu na druge prevlake, kao što je npr. TiN prevlaka, [18]. Osnovna fizikalna svojstva prevlake TiCN nalaze se u tablici 4.

Tablica 4. Osnovna fizikalna svojstva TiCN prevlake[18]

OSNOVNA FIZIKALNA SVOJSTVA	
Najviša radna temperatura	400°C
Tvrdoća po Vickersu	3200 HV0,01
Faktor trenja prema čeliku	0,2
Debljina prevlake	2-4 µm
Površinska hrapavost, R_a	0,17 µm
Boja prevlake	plavo-siva

Prevlaka TiCN je plavo-sive boje i također se primjenjuje za razne alatne strojeve, kao što su alati za glodanje, brušenje i rezanje. I ova prevlaka je netoksična, te je moguća njena primjena i u medicini kao prevlaka na raznim medicinskim instrumentima, a ujedno i na implantatima, [18]. Na slici 18. prikazano je glodalo prevučeno TiCN prevlakom.



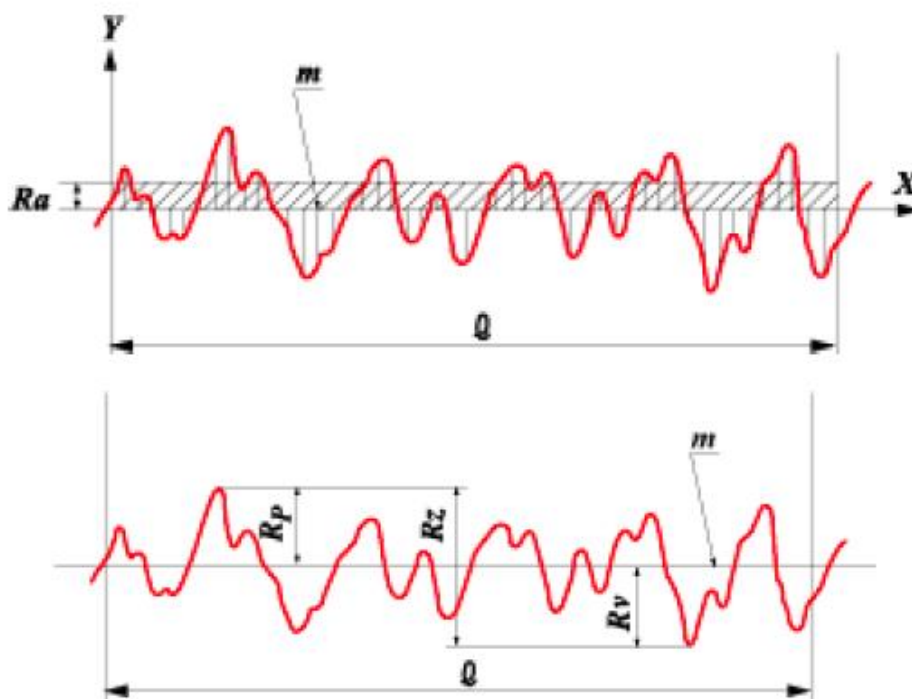
Slika 18. Glodalo prevučeno TiCN prevlakom [20]

4. METODE KARAKTERIZACIJE POVRŠINE I PREVLAKE

Karakterizacija prevlake koja je nanosena na titanovu leguru ima najbitniju ulogu i pokazuje uspješnost provedenog postupka modificiranja. U poglavljima koja slijede su ukratko opisane metode karakterizacije koje su primijenjene u ovom radu.

4.1. Hrapavost i topografija površine

Hrapavost je komponenta teksture površine, a rezultat je djelovanja postupka obrade na površini materijala. Kod hrapavosti površine imamo odstupanja koja su kraćih valnih duljina. Topografija površine obuhvaća komponente teksture te ostale nepravilnosti kao što je odstupanje od oblika [21]. Hrapavost površine se najčešće izražava amplitudnim parametrima (Slika 21) koji opisuju varijacije po visini profila i koji se najčešće koriste u industrijskoj praksi.



Slika 19. Shematski prikaz parametara hrapavosti [22]

Parametri hrapavosti, koji su prikazani na slici 21. su [22]:

- Srednja linija profila, m – linija koja sječe profil p tako da je, u granicama referentne duljine l , zbroj kvadrata udaljenosti y svih točaka profila od srednje linije jednak minimumu
- Srednje aritmetičko odstupanje profila, R_a – srednja aritmetička vrijednost apsolutnih vrijednosti profila y u granicama referentne duljine l
- Prosječna visina neravnina, R_z (mjerena u deset točaka) – srednja vrijednost apsolutnih vrijednosti visine 5 najviših izbočina i dubine 5 najdubljih udubina u granicama referentne duljine l
- Srednje kvadratno odstupanje profila, R_q – srednja kvadratna vrijednost profila p u granicama referentne duljine l ,
- Najveća visina profila, R_y , (R_{max}) – razmak između dvaju pravaca, paralelnih sa srednjom linijom profila m , odnosno razlika između najviše i najniže točke profila p unutar referentne duljine.
- Najveća visina izbočine profila, R_p
- Najveća dubina izbočine profila, m

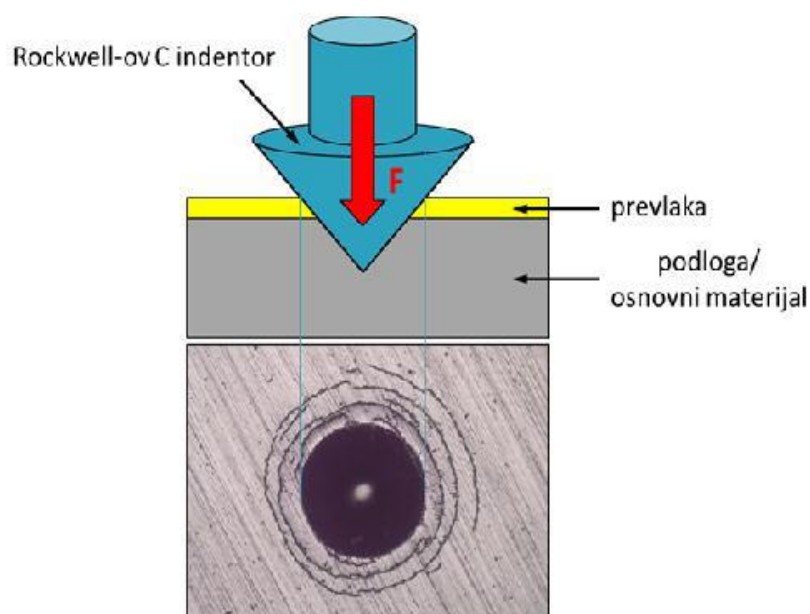
4.2. Adhezivnost prevlake

Adhezivnost prevlake na površinu osnovnog materijala mora biti zadovoljavajuća jer upravo u biomedicinskoj primjeni delaminacija prevlake uslijed nedovoljno dobre adhezivnosti može uzrokovati značajne probleme koji u konačnici najčešće rezultiraju nepredviđeno brzim propadanjem implantata.

Adhezivnost (prionjivost) se može definirati kao stanje u kojem se dvije površine, međusobno različitih materijala, drže zajedno zbog djelovanja kemijskih ili mehaničkih veza. Osnovni oblici adhezijske veze između prevlake i podloge su [23]:

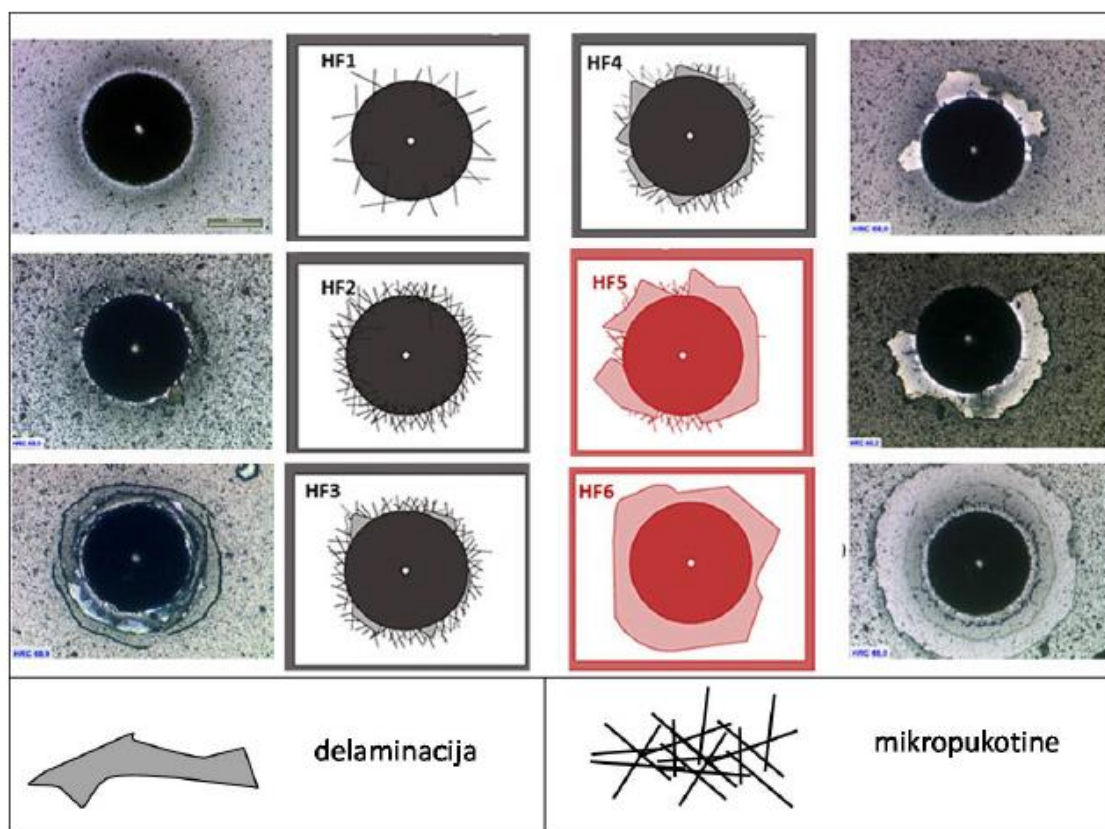
- fundamentalna veza - suma svih molekularnih i atomskih veza između prevlake i osnovnog materijala na njihovoj dodirnoj površini
- termodinamička adhezijska veza - promjena u slobodnoj energiji pri formiranju ili raskidanju spoja prevlaka/podloga
- praktična adhezijska veza - sila koja je potrebna za odstranjivanje prevlake s podloge , bez obzira na početak loma – mjeri se eksperimentalnim postupcima

Jedna od metoda ispitivanja adhezivnosti prevlake je Rockwellova metoda utiskivanja indentora prema normi VDI 3198. Ova metoda ispitivanja adhezivnosti je primijenjena u diplomskom radu. Metoda se može okarakterizirati kao brza, pouzdana i isplativa, a jedina mana metode je destruktivnost zbog čega se, nakon provedbe ispitivanja adhezivnosti, prevučeni uzorak više ne može primijeniti. Prije provedbe ispitivanja uzorak se postavlja ispod penetratora nakon čega slijedi penetriranje koničnog dijamantnog penetratora u površinu prevučenog uzorka (Slika 20).



Slika 20. Shematski prikaz ispitivanja adhezivnosti prevlake Rockwellovom metodom [7]

Utiskivanjem penetratora unosi se velika plastična deformacija u uzorak te dolazi do pucanja prevlake. Na mjestu dodira penetratora i prevlake izazivaju se velika smična naprezanja zbog djelovanja intenzivnog prijenosa opterećenja u kombinaciji s geometrijom kontakta. Daljnja delaminacija koja se odvija obodno prema otisku može se spriječiti samo ako imamo dobru adhezivnost prevlake koja može izdržati izazvana smična naprezanja. Ocjena adhezivnosti pojedinih prevlaka može se prikazati pomoću 6 razreda (Slika 21).



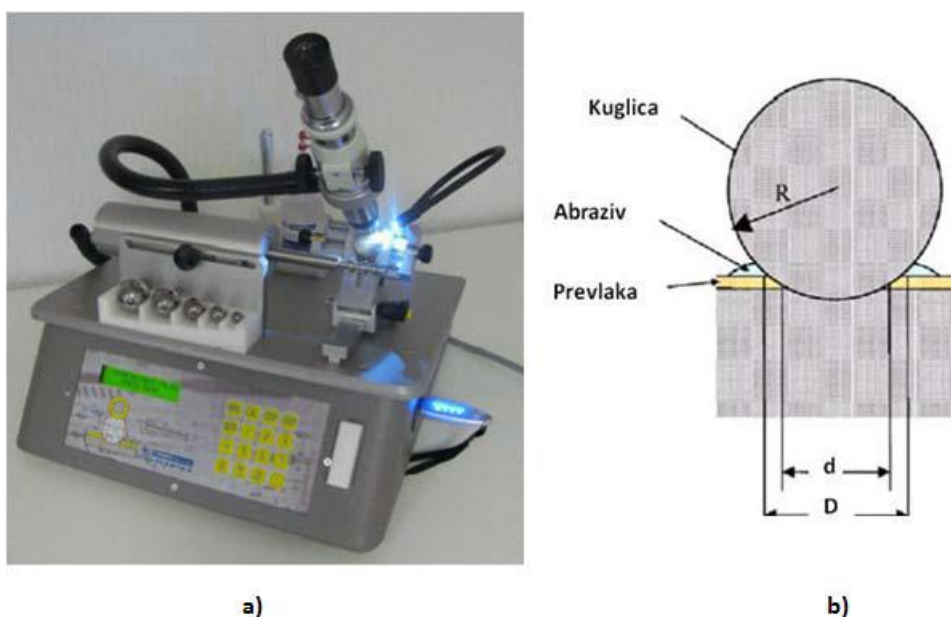
Slika 21. Šest razreda klasifikacije ispitivanja adhezivnosti prevlake Rockwellovom metodom [7]

Klasifikacija u razrede se provodi prema izgledu oštećenja oko ruba otiska [7]:

- HF1 – pojava mikropukotina u malom broju (odlična adhezivnost)
- HF2 – veći broj mikropukotina, bez delaminacije (vrlo dobra adhezivnost)
- HF3 – prisutnost delaminacije u manjoj mjeri uz istovremenu prisutnost mikropukotina (dobra adhezivnost)
- HF4 – prisutnost djelomične delaminacije uz istovremenu prisutnost mikropukotina (dovoljna adhezivnost)
- HF5 – prisutnost delaminacije koja prevladava uz istovremenu prisutnost mikropukotina (nedovoljna adhezivnost)
- HF6 – potpuna delaminacija prevlake (nedovoljna adhezivnost)

4.3. Debljina prevlake

Svojstva koja posjeduje prevlaka znatno ovise o njezinoj debljini. Optimalna svojstva pojedine prevlake se mogu ostvariti samo u određenom rasponu debljine. Metoda ispitivanja kalotestom, odnosno utiskivanjem kuglice prema normi ISO EN 1071 je jedna od najčešćih metoda ispitivanja debljine prevlake, a korištena je i u ovom diplomskom radu. Slika 20 a) prikazuje uređaj za ispitivanje debljine prevlake, a Slika 22 b) prikazuje shematski prikaz glavnih parametara ispitivanja.



Slika 22. Ispitivanje debljine prevlake: a) uređaj za ispitivanje debljine prevlake, b) shematski prikaz osnovnih parametara ispitivanja [25]

Osnovni princip rada uređaja je zasnovan na primjeni čelične kuglice odgovarajućeg promjera i mase koja se utiskuje u površinu uzorka i rotira odgovarajućom brzinom okretaja čime dolazi do trošenja prevlake. Nakon određenog vremenskog trajanja procesa rotacije kuglice, na radnom uzorku ostaje trag trošenja u obliku kalote. Ono što se određuje iz nastalog traga trošenja su promjeri kalote. Na kraju se računa debljina prevlake pomoću jednadžbe (1) [26].

$$e = \frac{D^2 - d^2}{8R} \quad (1)$$

Gdje su: E-debljina prevlake
D-vanjski promjer otiska
d-unutarnji promjer otiska
R-polumjer kuglice

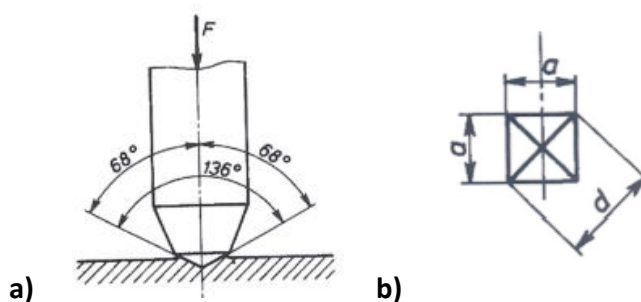
4.4. Mikrotvrdoća i nanotvrdoća

Mikrotvrdoća prema metodi Vickers određuje se utiskivanjem penetratora u uzorak. Četverostrana istostranična dijamantna piramida s vršnim kutem od 136° (slika 23.) utiskuje se određenom silom koja je u rasponu od HV 0.01 do HV 100. Ovisno o opterećenjima, pri Vickersovoj metodi mjerenja razlikuju se tipovi tvrdoća navedeni tablicom 5. [27].

Opterećenje traje 10-15 sekundi nakon čega na uzorku ostaje otisak penetratora. Pod mikroskopom se precizno izmijere dijagonale otiska. Na temelju dijagonala računa se srednja vrijednost. Unosom srednje vrijednosti dijagonala u računalno dobivamo konačnu vrijednost tvrdoće. Na slici 23. prikazan je otisak dijamantnog penetratora [27].

Tablica 5. Tipovi tvrdoća prema Vickersu s obzirom na opterećenje[27]

Konvencionalna tvrdoća		Semi-mikrotvrdoća		Mikrotvrdoća	
Oznaka	Ispitna sila [N]	Oznaka	Ispitna sila [N]	Oznaka	Ispitna sila [N]
HV 5	49,03	HV 0,2	1,961	HV 0,01	0,09807
HV 10	98,07	HV 0,3	2,942	HV 0,015	0,1471
HV 20	196,1	HV 0,5	4,903	HV 0,02	0,1961
HV 30	294,2	HV 1	9,807	HV 0,025	0,2452
HV 50	490,3	HV 2	19,61	HV 0,05	0,4903
HV 100	980,7	HV 3	29,42	HV 0,1	0,9807



Slika 23. a)Izgled i vršni kutevi penetratora kod Viskers-ovog tvrdomjera[27]

b)Otisak penetratora na Vickers-ovom tvrdomjeru[27]

Metoda koja se koristi za ispitivanje nanotvrdoće primarna je tehnika za ispitivanje mehaničkih svojstava tankih prevlaka i omogućila je rutinsko mjerenje prevlaka reda veličine $1\mu\text{m}$. Također metoda može biti primjenjivana kod karakterizacije, barem u komparativnom smislu, svojstava prevlaka tankih svega nekoliko nanometara. Ispitivanje nanotvrdoće provodi se na uređaju Fischerscope H100 koji je prikazan na slici 24.[28]

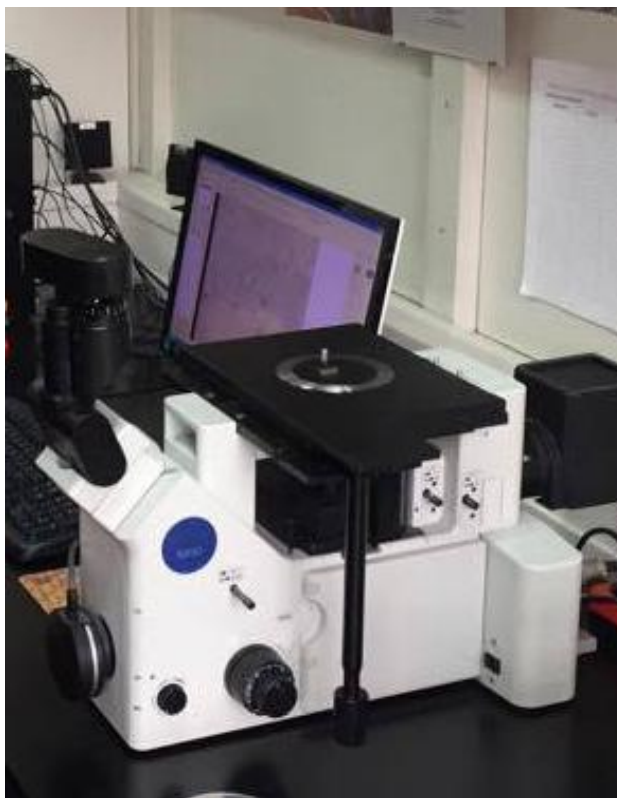


Slika 24. Fischerscope H100C (Helmut Fischer GmbH), Institut Jožef Stefan u Ljubljani[28]

4.5. Mikroskopska analiza površine

Mikroskopska analiza površine provodi se primjenom svjetlosne i elektronske mikroskopije.

Svjetlosni mikroskop omogućuje postizanje povećanja do 1000 puta na metalografskim uzorcima koji su prethodno pripremljeni odgovarajućim postupkom. Slika 25. prikazuje primjer svjetlosnog mikroskopa koji je primijenjen za snimanje površina uzoraka u ovom završnom radu.



Slika 25. Svjetlosni mikroskop Olympus GX51

Osnove rada SEM-a, tj. mikroskopa koji je korišten u radu, su te da snop reflektiranih elektrona, tj. elektrona visoke energije, skenira po uzorku i izaziva niz reakcija s atomima na površini koju skenira. Uzorak se nalazi na nosaču u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda koja je smještena u emisionoj komori. Detektori koji su isto tako postavljeni u komori mikroskopa, hvataju te elektrone, te formiraju virtualnu sliku na ekranu koja pokazuje elementne kontraste, [29].

Kod SEM mikroskopa razlikuju se dvije vrste signala, [30]:

- sekundarni elektroni (SE),
- raspršeni "Backscattered,, elektroni (BSE).

Sekundarni elektroni (SE) jednostavni su elektroni atoma koji su izbačeni uslijed interakcije s primarnim elektronima iz snopa. Općenito, energija im je vrlo mala (manja od 50 eV).

Zbog tako male energije, mogu iskočiti samo iz vrlo plitkog dijela površine uzroka. Kao rezultat daju najbolju rezoluciju slike, [30].

Raspršeni elektroni (BSE) primarni su elektroni iz snopa koji su se odbili nazad od površine uzorka uslijed elastičnih međudjelovanja s jezgrom atoma iz uzorka. BSE elektroni imaju visoku energiju, koja seže od 50 eV pa sve do napona koji imaju ubrzani elektroni iz snopa. Njihova viša energija rezultira većim opsegom interakcije i degradacijom rezolucije slike dobivene backscattered elektronima [30].

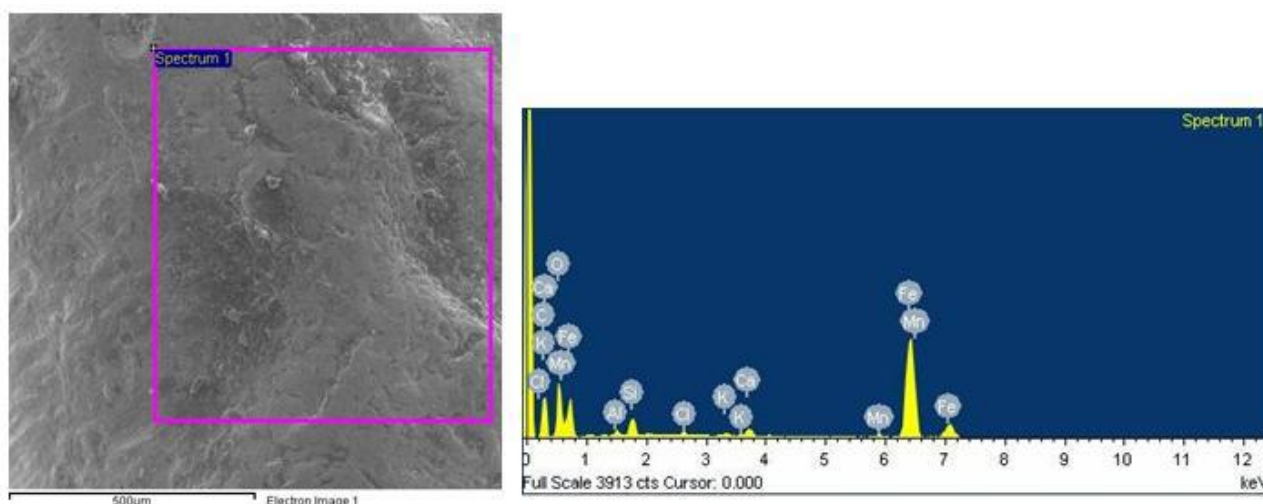
Na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, na Zavodu za materijale u Laboratoriju za materijalografiju, nalazi se skenirajući elektronski mikroskop (TESCAN 5136mm VEGA) koji ima povećanje do 100 000 puta, a rezolucija mu iznosi 0,015 μm . Isti je prikazan na slici 26.



Slika 26. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM) Tescan Vega TS5136LS[29]

Pomoću prethodno spomenutog elektronskog mikroskopa, odnosno, SEM mikroskopa, provodi se i analiza kemijskog sastava pomoću EDS detektora. EDS analiza ponekad se naziva i EDXA (eng. Energy Dispersive X-ray Analysis) ili EDXMA mikroanaliza (eng. Energy Dispersive X-ray Microanalysis), [30]. X-zrake nastaju kada ubrzani elektron, koji potječe iz snopa elektrona, „izbije“ elektron iz unutarnje ljuske.

Elektron iz vanjske ljuske, koji ima višu energiju, tada popunjava upražnjeno mjesto i otpušta „višak“ energije u obliku fotona X-zrake. Spektrometar X-zraka prikuplja te X-zrake, broji ih i sortira, uobičajeno na temelju energije (eng. Energy Dispersive Spectrometry, EDS). Dobiveni spektar iscertava broj X-zraka, na okomitoj osi, nasuprot energiji, na vodoravnoj osi. Vrhovi na spektru odgovaraju elementima prisutnim u uzorcima. Visina vrha energije na spektru označava koji je element u pitanju. Broj signala u određenom vrhu na spektru označava udio elementa u analiziranom dijelu uzorka, [30]. Na slici 27. nalazi se primjer analize uzorka, provedene pomoću EDS detektora.



Slika 27. Analiza provedena pomoću EDS detektora: a) EDS analiza spektra, b) kemijski sastav spektra [29]

EKSPERIMENTALNI DIO

5. PLAN I PROVEDBA ISPITIVANJA

Pravilna provedba pripreme ispitnih uzoraka prije samog postupka prevlačenja, kao i priprema ne prevučenih uzoraka legure Ti6Al4V predstavlja bitnu ulogu koja znatno utječe na konačna svojstva. Svi postupci pripreme i prevlačenja ispitnih uzoraka su provedeni na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Laboratoriju za toplinsku obradu te Laboratoriju za materijalografiju.

Zbog održavanja PACVD uređaja nije bilo u mogućnosti provesti potpuni postupak sa nanošenjem dvoslojne prevlake TiN/TiNC, već su ispitivanja provedena na uzorcima sa prevlakom TiN. TiN je obavezna podloga za TiNC prevlaku, što znači da svi utjecaji koji djeluju na TiN prevlaku djeluju i na TiNC prevlaku.

U ovome završnome radu korištene su tri osnovne vrste ispitnih uzoraka, tablica 6.:

- nitriran u plazmi
- nitriran u solnoj kupci
- prevučen TiN prevlakom

Tablica 6. priprema ispitnih uzoraka od legure Ti6Al4V

Oznaka uzorka	Površinska obrada
OSN	polazno stanje: brušeno i polirano gradacijama papira: #1000, #2400, #4000
PN	nitriranje u plazmi 600°C/ 9h/peć za PACVD
TF	nitriranje u solnoj kupci TENIFER 580°C/4h/voda
TiN	PACVD prevlačenje 500°C/4,5 h/peća za PACVD

Tablica 7. Kemijski sastav Ti6Al4V legure prema normi DIN 17851

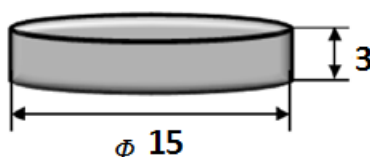
Al	V	Fe	O	N	C	H	Ti	ostalo
5.5-6.75	3.5-4.5	0.3	0.2	0.05	0.08	0.015	Balansirano	0.5

U ovom eksperimentalnom dijelu rada biti će provedeno ispitivanje hrapavosti i mikrotvrdoće površine te debljina, adhezivnost i mikrostruktura prevlake (tablica 8.)

Tablica 8. Plan ispitivanja

REDOSLIJED	NAZIV ISPITIVANJA
1.	Ispitivanje hrapavosti površine
2.	Ispitivanje adhezivnosti prevlake
3.	Ispitivanje debljine prevlake
4.	Ispitivanje mikrotvrdoće
5.	Mikrostrukturna analiza(SEM i EDS)

Ispitni uzorci su dobiveni tokarenjem iz šipke Ti6Al4V . Za sva provedena ispitivanja uzorci su izrađeni u obliku diska (slika 28.), pri čemu su im dimenzije promjera 15 mm i debljine 3 mm.

Slika 28. Oblik i dimenzije ispitnog uzorka(\varnothing 15 x 3 mm)

Tako dobiveni uzorci se dijele u tri skupine. Prva skupina uzoraka služi za ispitivanje legure nakon provedenog plazmatskog nitriranja, druga skupina uzoraka nakon nitriranja u solnoj kupci, a treća skupina uzoraka se ispituje nakon provedbe postupka PACVD prevlačenja s kojim se na površinu osnovnog uzorka nanosi TiN prevlaka.

Prije početka površinskih obrada potrebno je uzorke dobro očistiti i polirati. Ispitni uzorci su nakon čišćenja polirani voodtopornim SiC brusnim papirom uz ispiranje hladnom vodom. Primjenom brusnog papira odgovarajuće zrnatosti uzorci se obrađuju do željene kvalitete površine. Korišteni su brusni papiri granulacije(redom) #120, #320 , #500, #1000, #2400 i #4000 i brzinu vrtnje 300 okr/min. Slika 29. prikazuje uređaj za obradu površine poliranjem na kojem su se obrađivali i ispitni uzorci korišteni u ovom radu.



Slika 29. Buehler Phoenix Alpha uređaj za brušenja

Nakon izvršenog brušenja uzorci su raspoređeni prema predviđenim površinskim obradama.

Nitriranje je provedeno u uređaju Micropuls PACVD unit pc 70/90. U tablici 9. prikazani su parametri plazmatskog nitriranja.

Tablica 9. Parametri plazmatskog nitriranja

Temperatura	600 °C
Trajanje	9h
Sastav plinske smjese	63% H ₂ ;32% N ₂ ;5% Ar
Tlak u vakuumskoj komori	2mbar
Napon plazme	560V
Snaga izvora plazme	1000W



Slika 30. Položaj uzoraka za nitriranje u plazmi

PACVD prevlačenje je provedeno primjenom plazme aktivirane pulsirajućom istosmjernom strujom u industrijskoj peći RUBIG GmbH Type PC 70/90 (Slika 30). Sam postupak je detaljnije opisan u poglavlju 3.2. Tablica 10. prikazuje parametre PACVD prevlačenja koji su korišteni u ovom radu. Tablica 11. prikazuje parametre nitriranja u solnoj kupci TENIFER koji su korišteni u ovom radu. Slika 31. prikazuje solnu kupku za nitriranje postupkom TENIFER.

Tablica 10. Parametri PACVD prevlačenja

Napon generatora plazme	490 V
Snaga plazme	1650 W
Ukupni tlak	2 mbar
Temperatura prevlačenja	500 °C
Vrijeme taloženja	4,5 h
Udio Ar	10 l/h
Udio H ₂	140 l/h
Udio N ₂	15 l/h
Udio TiCl ₄	3 l/h

Tablica 11. Parametri nitriranja u solnoj kupci TENIFER

FAZA	NAZIV POSTUPKA	RADNI PARAMETRI	UREĐAJ ZA PROVEDBU POSTUPKA
1.	Nitrokarburiranje u solnoj kupki postupkom TENIFER	580°C/ 4h	Solna kupka TENIFER s automatskom regulacijom temperature; Proizvođač: "DURFERRIT-DEGUSSA GmbH"; Njemačka -Sol: „DURFERRIT TF1”
2.	Hlađenje u vodi	20°C / 60 min	Bazen za hlađenje ; Proizvođač: FSB-LTO
3.	Čišćenje i neutralizacija soli	20°C	Bazen za pranje i čišćenje ; Proizvođač: FSB-LTO voda iz gradske vodovodne mreže uz dodatak NaOH



Slika 31.Solna kupka za nitriranje postupkom TENIFER

Kako bi na mikroskopu dobili jasnu sliku mikrostrukture uzorak treba prethodno metalografski pripremiti. Prvo ga treba zaliti u polimernu masu. Na slici 32. je uređaj za ulijevanje uzorka .Orijentacija uzorka u polimernoj masi je takva da ispitna površina bude poprečni presjek uzorka kako bi mogli promatrati promjene nastale obradom površine i jezgru. S njime se sada može lakše rukovati u daljnjoj obradi.



Slika 32. Uređaj za učvršćivanje uzorka (zalijevanje) u polimernoj masi (topli postupak)

Nakon ulijevanja u polimernu masu ispitna površina se brusi. Brušenjem postizemo glatku ujednačenu površinu. Na slici 33. prikazan je uređaj za strojno brušenje. Primjenom brusnog papira odgovarajuće zrnatosti uzorci se obrađuju do željene kvalitete površine. Korišteni su brusni papiri granulacije (redom) #120, #320, #500, #1000, #2400 i #4000 i brzina vrtnje 300 okr/min.

Nakon brušenja slijedi poliranje. U principu isti postupak kao i kod brušenja samo sada je korištena finija granulacija brusnog papira. Uz tkaninu za poliranje prvo je korištena dijamantna pasta, a zatim „silika-gel“. Postupak traje dok se ne postigne glatka, zrcalna površina. Na slici 33. je uređaj za poliranje.



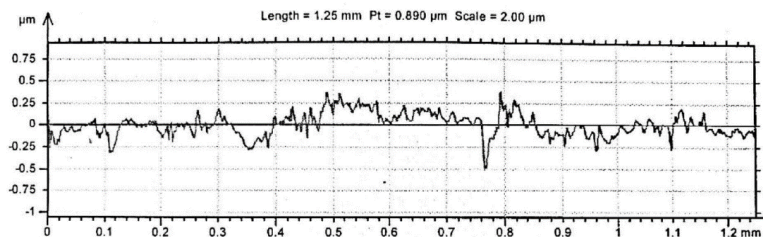
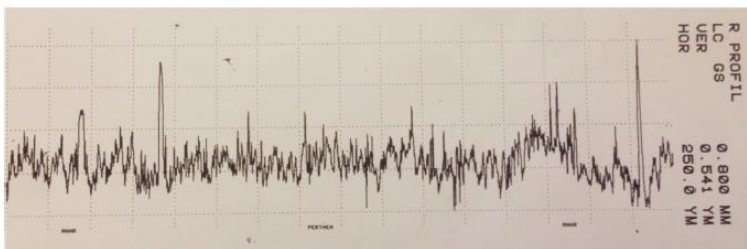
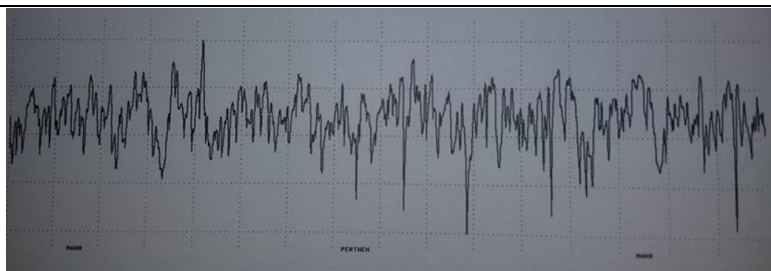
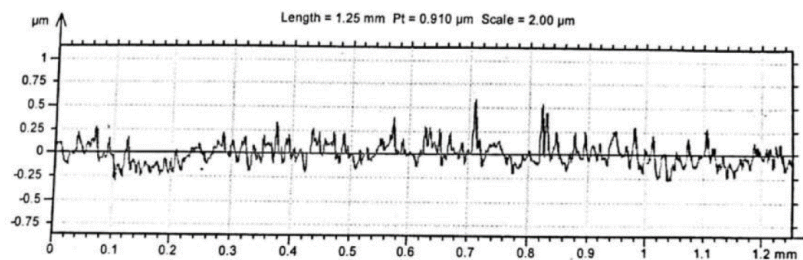
Slika 33. Uređaj za pripremu metalografskih uzoraka poliranjem

6. REZULTATI ISPITIVANJA I DISKUSIJA

6.1. Ispitivanje hrapavosti površine

Ispitivanje hrapavosti površine je provedeno prije i nakon provedbe modificiranja površine. Mjerenje hrapavosti površine ispitnih uzoraka izvršeno je u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Profili hrapavosti površina svih uzoraka kao i njihovi parametri prikazani su u sljedećoj tablici 12.

Tablica 12. Kvaliteta površine ispitnih uzoraka

Oznaka uzorka	Profil hrapavosti	Parametri hrapavosti [μm]	
OSN		R_a	0,070
		R_z	0,489
		R_{\max}	0,768
PN		R_a	0,143
		R_z	1,397
		R_{\max}	1,904
TF		R_a	0,078
		R_z	0,636
		R_{\max}	1,126
TiN		R_a	0,0943
		R_z	1,049
		R_{\max}	1,523

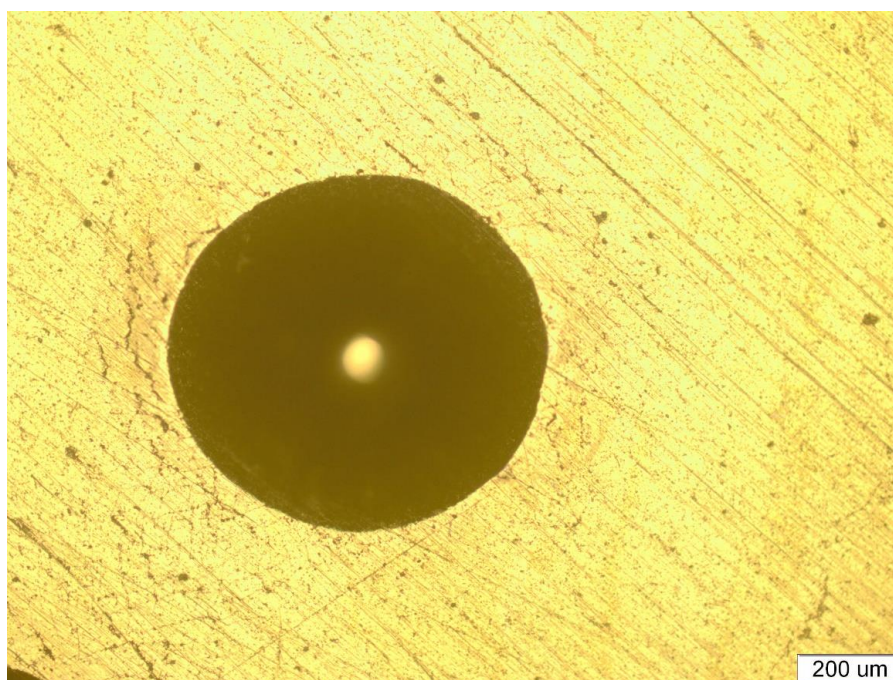
Rezultati provedenih mjerenja ukazuju na povećanje hrapavosti nakon plazmatskog nitriranja i dodatka TiN sloja na leguru, dok su parametri hrapavost nakon nitriranja u solnoj kupci približno jednaki onim kao kod legure u polaznom stanju.

Kod plazmatskog nitriranja Ra se povećao za 104,28%, Rz za 185,69%, a Rmax za 147,92% u odnosu na parametre legure polaznog stanja. Nakon dodatka TiN sloja na leguru Ra se povećao za 34.71%, Rz za čak 114.52 %, a Rmax za 98.31% u odnosu na parametre legure polaznog stanja. Povećanje parametara hrapavosti posljedica je stvaranja TiN prevlake.

6.2. Ispitivanje adhezivnosti prevlake

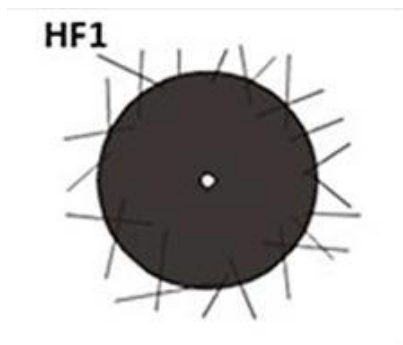
Ispitivanje adhezivnosti prevlake je provedeno u Laboratoriju za toplinsku obradu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Za potrebe ispitivanja korištena je Rockwell C metoda.

Slika 34. prikazuje reprezentativni primjer površine TiN uzorka snimljene na svjetlosnom mikroskopu nakon utiskivanja indentora.



Slika 34. Otisak indentora tvrdomjera Rockwell C na uzorku s prevlakom TiN

Iz slike 35. je vidljiva tek neznatna pojava mikropukotina oko otiska te se adhezivnost prevlake TiN može svrstati u HF1 razred klasifikacije prevlaka s obzirom na adhezivnost. Svrstavanje TiN prevlake u HF1 razred znači da prevlaka pokazuje odlično svojstvo adhezivnosti na površinu osnovne legure. Ovakav rezultat ukazuje na dobar izbor parametara pripreme i prevlačenja uzorka.



Slika 35. HF1 razred klasifikacije prevlaka [40]

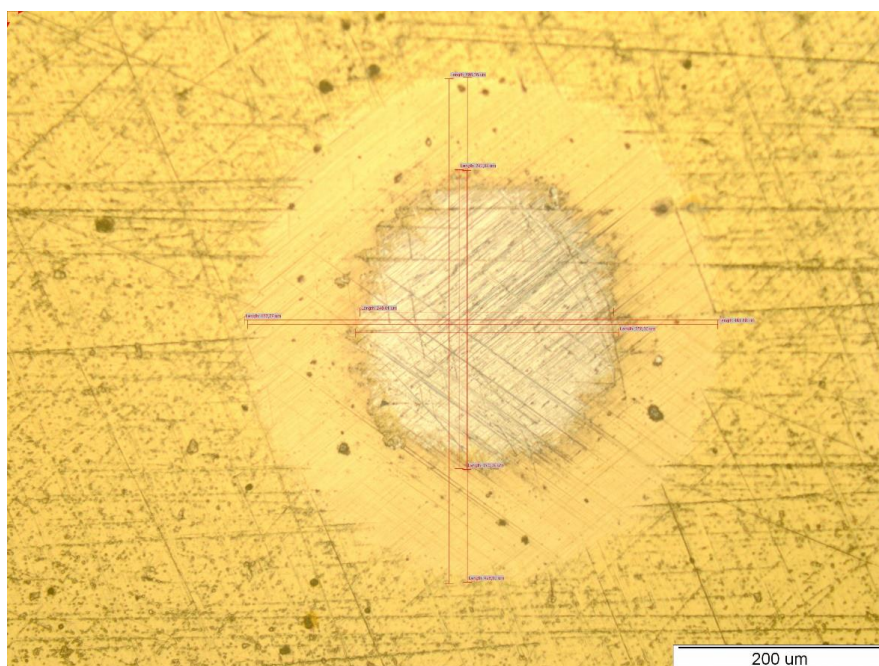
6.3. Ispitivanje debljine prevlake

Ispitivanje debljine prevlake provedeno je na kalotesteru TRIBOtechnic u Laboratoriju za toplinsku obradu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

Parametri ispitivanja su:

- Brzina vrtnje kuglice – 500 okr/min
- Trajanje trošenja prevlake – 15 s
- Promjer kuglice (100Cr6) – 20 mm

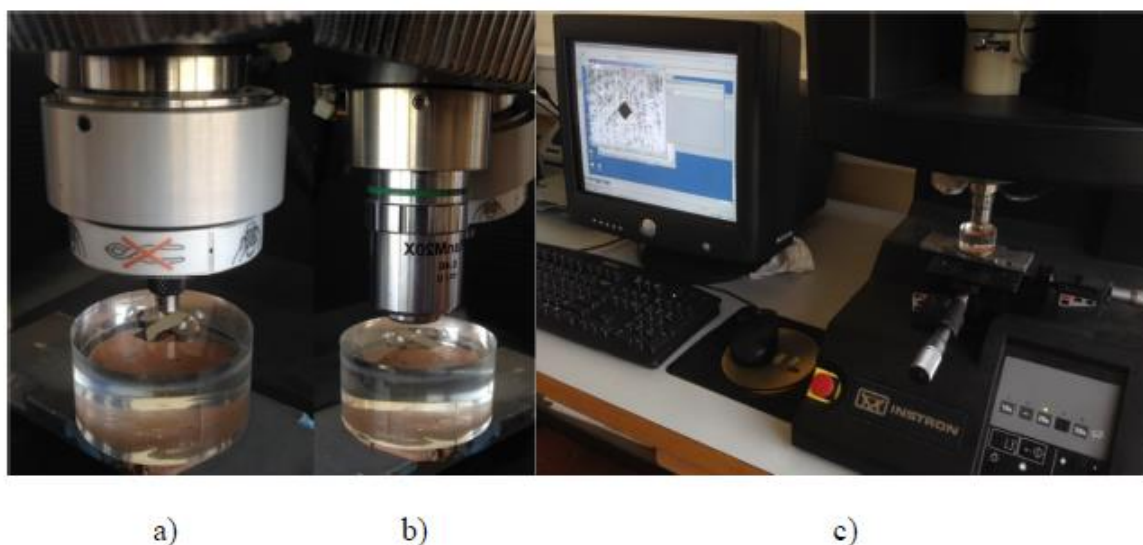
Slika 36. prikazuje trag trošenja koji je nastao utiskivanjem kuglice od kaljenog čelika. Trag trošenja je snimljen na svjetlosnom mikroskopu. Promjer otiska je mjereno u horizontalnom i vertikalnom smjera, a debljina prevlake je određena sa srednjim vrijednostima promjera traga trošenja. Iz izraza (1) određuje se srednja debljina prevlake koja iznosi $e = 2,11 \mu\text{m}$.



Slika 36. Trag trošenja na ispitnom uzorku TiN snimljen na svjetlosnom mikroskopu nakon provedbe ispitivanja debljine prevlake

6.4. Ispitivanje mikrotvrdoće i nanotvrdoće

Mikrotvrdoća je ispitana na tvrdomjeru tipa "Tukon 2100B Micro-Vickers Testing Instrument" (Instron Corporation). Na slici 37. prikazan je postupak ispitivanja mikrotvrdoće prema metodi Vickers.



Slika 37. Postupak ispitivanja mikrotvrdoće prema metodi Vickersu: a) utiskivanje indentora, b) fotografija otiska i c) mjerenje dijagonale otiska

Mikrotvrdoća legure Ti6Al4V ispitana je na tvrdomjeru tipa "Tukon 2100B Micro-Vickers Testing Instrument" (Instron Corporation). Provedeno je 5 mjerenja, a dobiveni rezultati su navedeni u tablici 13. Tablica 14. prikazuje dobivene rezultate ispitivanja mikrotvrdoće na površini toplinski neobrađenog materijala. Srednja vrijednost tvrdoće jezgre iznosi $318 \pm 9,262829$ HV 0,05. Srednja vrijednost tvrdoće na površini toplinski neobrađenog materijala iznosi $382 \pm 16,047$ HV 0,05.

Tablica 13. Rezultati i ispitivanja mikrotvrdoće u jezgre osnovnog materijala na metalografski pripremljenom uzorku

REDNI BROJ ISPITIVANJA	HV 0,05
1	329
2	321
3	305
4	321
5	312
Srednja vrijednost	$317,6 \pm 9,263$

Tablica 14. Rezultati i ispitivanja mikrotvrdoće na površini toplinski neobrađenog materijala

REDNI BROJ ISPITIVANJA	HV 0,05
1	354
2	394
3	389
4	389
5	384
Srednja vrijednost	$382 \pm 16,047$

Nakon toga provedeno je 5 mjerenja mikrotvrdoće uzorka koji je bio nitriran u plazmi (HV 0,05) i također 5 mjerenja mikrotvrdoće uzorka koji je bio nitriran u solnoj kupci (HV 0,1).

Tablica 15. prikazuje dobivene rezultate ispitivanja mikrotvrdoće uzorka nitriranog u plazmi.

Tablica 16. prikazuje dobivene rezultate ispitivanja mikrotvrdoće uzorka nitriranog u solnoj kupci. Srednja vrijednost tvrdoće uzorka nitriranog u plazmi je $455 \pm 25,006$ HV 0,05. Srednja vrijednost tvrdoće uzorka nitriranog u solnoj kupci je $469 \pm 18,756$ HV 0,1.

Tablica 15. Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće uzorka nitriranog u plazmi

REDNI BROJ ISPITIVANJA	HV 0,05
1	429
2	440
3	451
4	494
5	463
Srednja vrijednost	$455,4 \pm 25,006$

Tablica 16. Rezultati ispitivanja mikrotvrdoće uzorka nitriranog u solnoj kupci TENIFER

REDNI BROJ ISPITIVANJA	HV 0,1
1	450
2	458
3	498
4	475
5	462
Srednja vrijednost	468,6 ± 18,756

Iz dobivenih rezultata se vidi razlika u tvrdoći površine toplinski neobrađenog materijala te nitriranih površina. Srednja vrijednost tvrdoće jezgre je $318 \pm 9,262829$ HV 0,05, uzorka nitriranog u plazmi je $455 \pm 25,006$ HV 0,05, dok je uzorka nitriranog u solnoj kupci je $469 \pm 18,756$ HV 0,1. Što nam ukazuje na mogućnost postojanja nitrida u površini, to ćemo provjeriti u daljnjim ispitivanjima.

Uzorci prevučeni sa TiN su bili podvrgnuti opterećenju indentora od 10mN. Takvo opterećenje zadovoljava osnovni zahtjev za pouzdano ispitivanje nanotvrdoće s uvjetom da je maksimalna dubina prodiranja manja ili jednaka 1/10 prevlake. Glavni razlog tako male dubine prodiranja je izbjegavanje utjecaja podloge na rezultate ispitivanja [28]. Provedeno je mjerenje, a rezultati su prikazani u tablici 17.

Tablica 17. Srednje vrijednosti mjerenja tvrdoće i maksimalnog pomaka prevlake TiN na uređaju Fischerscope H100C [28]

REDNI BROJ ISPITIVANJA	TVRDOĆA, HV	NAJVEĆA DUBINA UTISKIVANJA INDENTORA (μm)
1	2859,23	0,171089
2	2295,62	0,181315
3	2585,6	0,175751
Srednja vrijednost	2580,15	0,1766

6.5. Mikrostrukturalna analiza

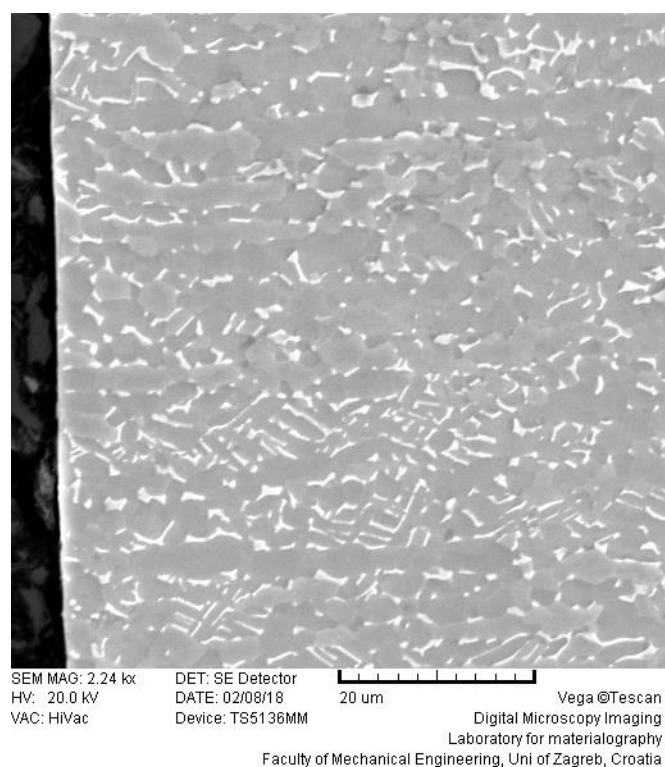
Površine ispitnih uzoraka su snimljene na SEM-u i EDS-u nakon provedbe postupaka modificiranja površine. Na svjetlosnom mikroskopu promatrana je jezgra titanove legure Ti6Al4V s različitim povećanjima. Pri povećanju 1000 puta (slika 38.) vidljiva je dvofazna $\alpha+\beta$ mikrostruktura. Matrica je β faza (BCC rešetka) svjetlije boje, a jednoliko raspršena tamnija područja prikazuju α fazu (HCP rešetka).



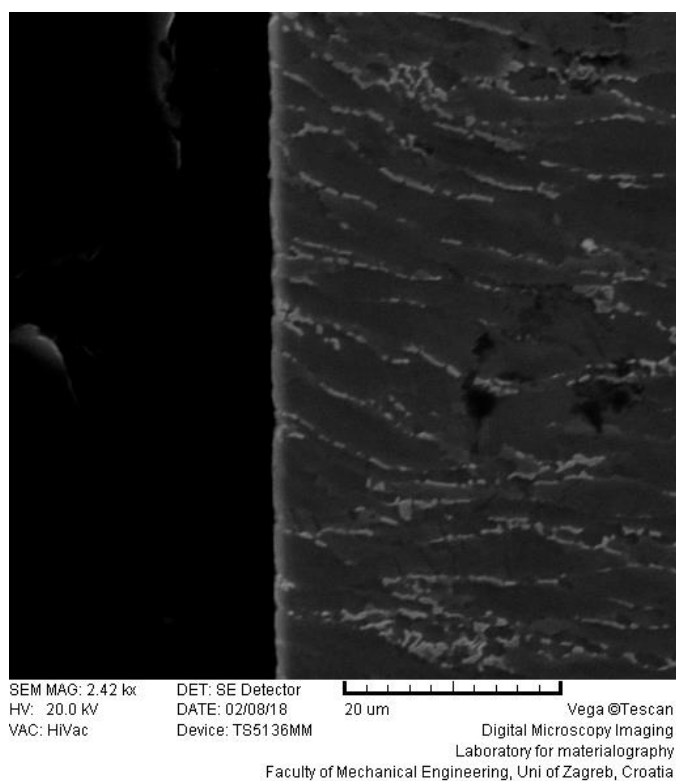
Slika 38. Jezgra uzorka Ti6Al4V legure na svjetlosnom mikroskopu pri povećanju 1000:1

Analiza uzoraka na SEM-u

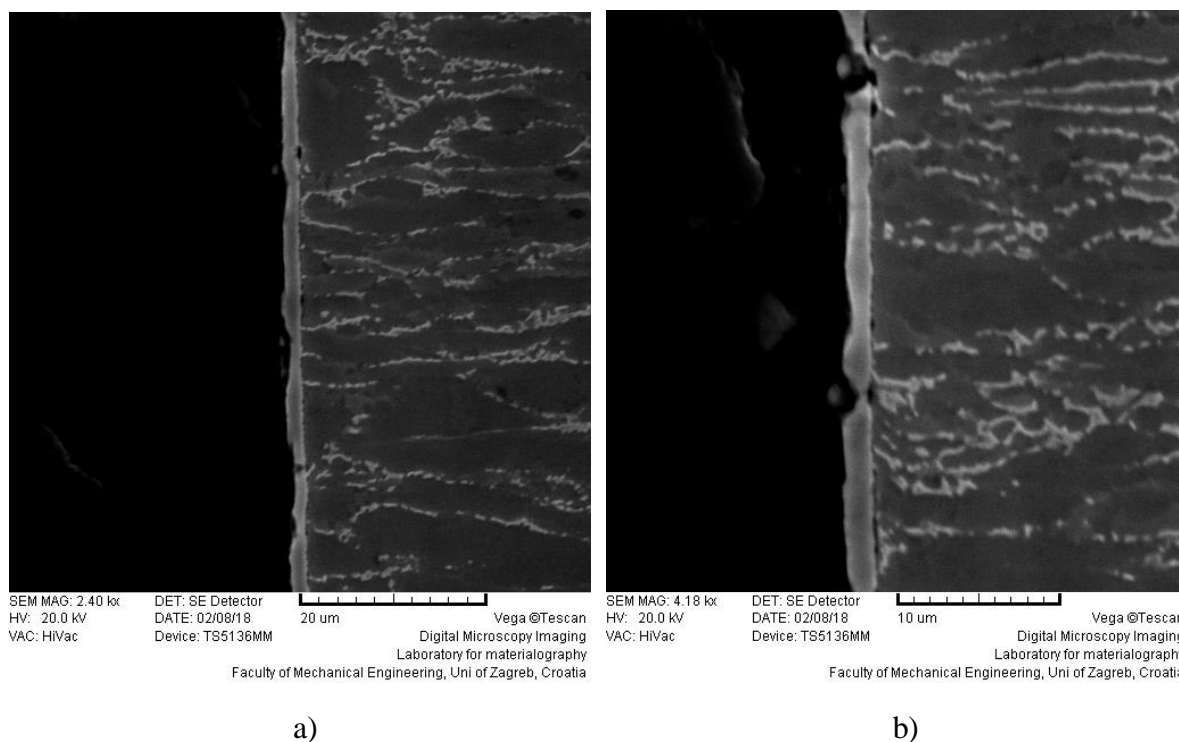
Kod sva 3 uzoraka, nakon prevlačenja PACVD, nitiranja u solnoj kupci i plazmatskog nitiranja, provedena je analiza mikrostruktura uzorka i prevlake, s ciljem određivanja prisutnosti eventualnih oštećenja, odvajanja ili poroznosti. Radi toga, prema proceduri koja je ranije opisana, uzorci su metalografski pripremljeni, te je analiziran poprečni presjek uzoraka. Na slijedećim slikama (slika 39. – slika 41.) prikazane su su poprečni presjeci svih uzoraka.



Slika 39. Rub uzorka plazmatski nitrirane Ti6Al4V legure snimljen elektronskim skenirajućim mikroskopom



Slika 40. Rub uzorka nitrirane Ti6Al4V legure u solnoj kupci snimljen elektronskim skenirajućim mikroskopom



Slika 41. Slika ruba Ti6Al4V legure prevučene TiN: a) pri povećanju 2400:1 na SEM mikroskopu, b) pri povećanju 4180:1 na SEM mikroskopu

Na uzorku nitriranog u plazmi (slika 39.) ne uočava se nikakva zona spojeva, već je vidljiva dvofazna $\alpha+\beta$ mikrostruktura. Uzorak je slikan sa obje strane i isti su rezultati. Pretpostavka je da temperatura nitriranja nije odgovarajuća te nije proizvela efekt difuzijske zone.

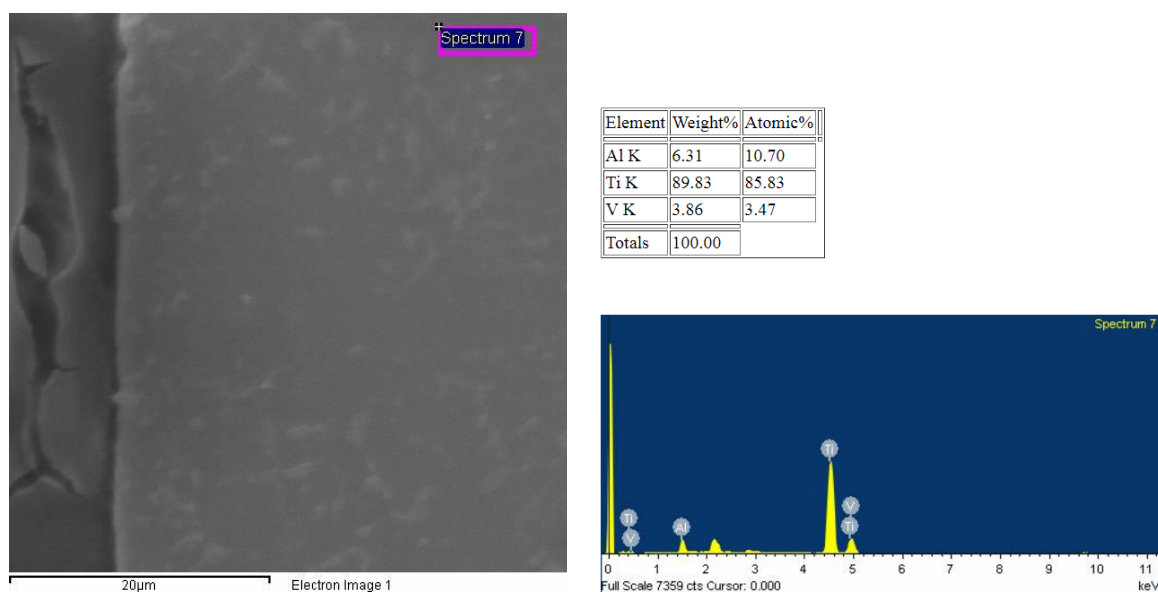
Ista stvar je sa uzorkom nitriranim u solnoj kupci (slika 40.), dobili smo čisto područje bez zone spojeva.

Na metalografski pripremljenom i nagriženom uzorku prevučenom TiN prevlakom (slika 41.) uočava se da su mjestimično ispod TiN prevlake prisutne sitne mikoporoznosti koje su nanometarske veličine (oko $0,1 \mu\text{m}$) te je pretpostavka da se prevlaka nije uhvatila potpuno jednolično na titanovu leguru. Strukturno gledano TiN je BCC tip kristalne rešetke, kao i β faza legure, dok je α faza HCP.

Jedna od hipoteza nam ukazuje da postoji nekompatibilnost u rešetci između prevlake i podloge. Za očekivati je bolju prionjivost prevlake na područjima s β fazom koja je kristalnom rešetkom najbližnja kristalnoj rešetci TiN, dok se na mjestima spoja prevlake sa α fazom pojavljuje poroznost. Druga hipoteza bi bila postojanje nečistoća zbog nedovoljno dobro očišćene površine, pa dolazi do sakupljanja atoma klora i nastanka mikropora.

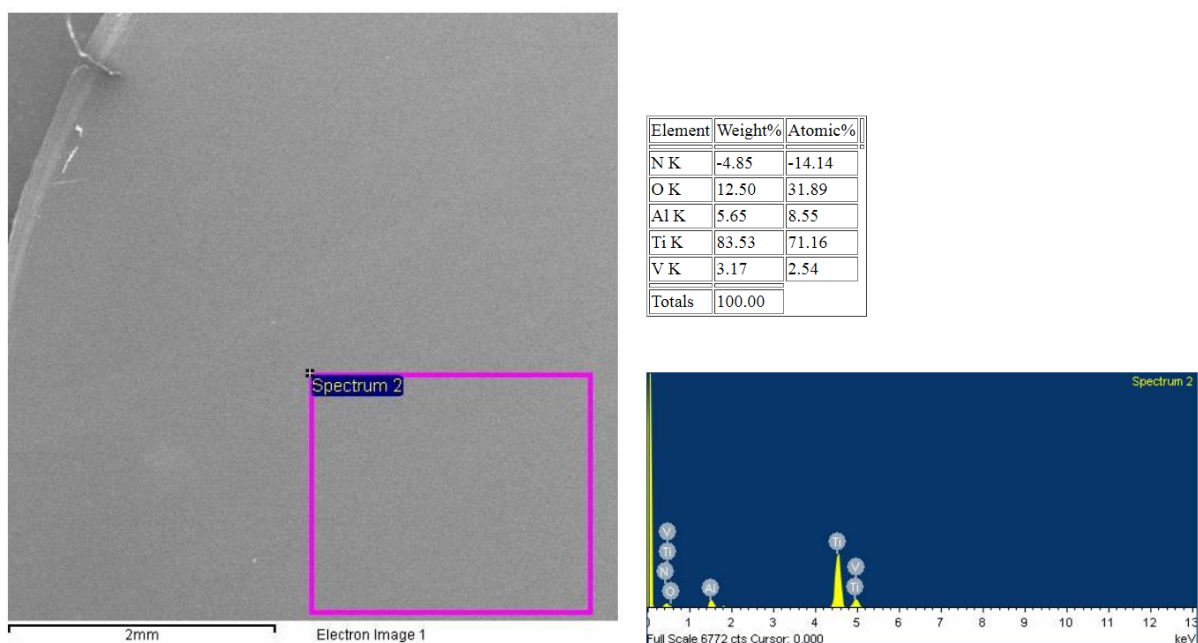
Analiza uzoraka na EDS-u

EDS analiza je također provedena na SEM uređaju. Njenom provedbom dobila se analiza karakterističnih mjesta na površini uzoraka, nitriranog u plazmi i nitriranog u solnoj kupci, te analiza površine presjeka uzorka prevučenim TiN prevlakom. Uz pomoć te analize mogu se potvrditi određene pojave koje su se prethodno mogle pretpostaviti. Slika 42. prikazuje EDS analizu matrice legure Ti6Al4V.

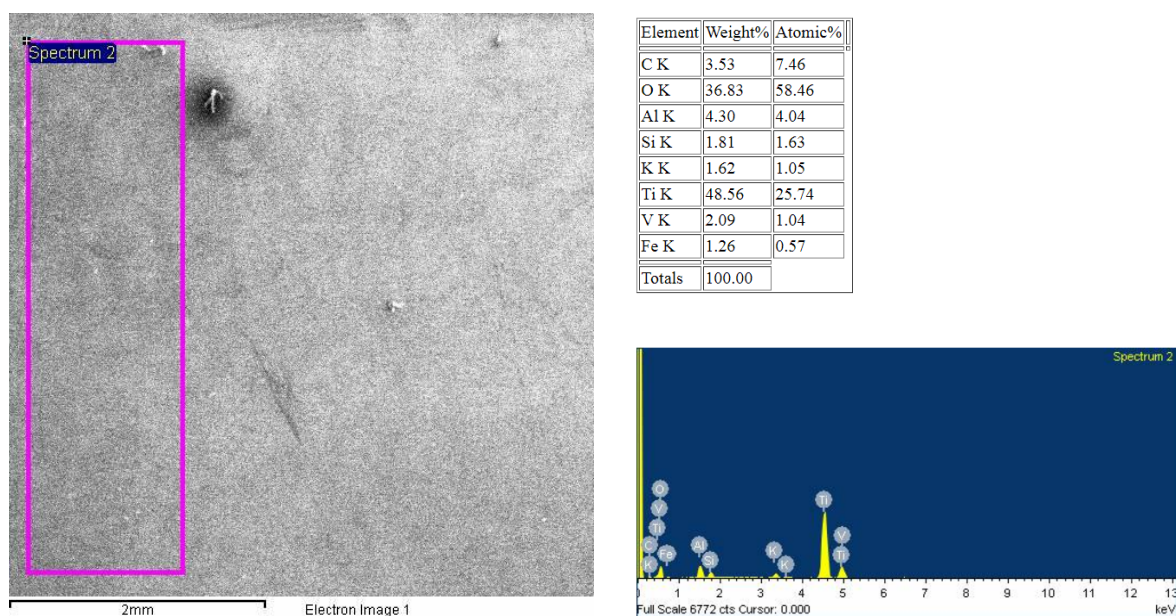


Slika 42. EDS analiza matrice legure Ti6Al4V

Nakon provođenja EDS analize matrice legure Ti6Al4V, nekoliko puta, dobije se karakteristični omjer elemenata prisutnih u leguri Ti6Al4V. Slika 43. prikazuje EDS analizu uzorka nitriranog u plazmi, odnosno slika 44. uzorka nitriranog u solnoj kupci.



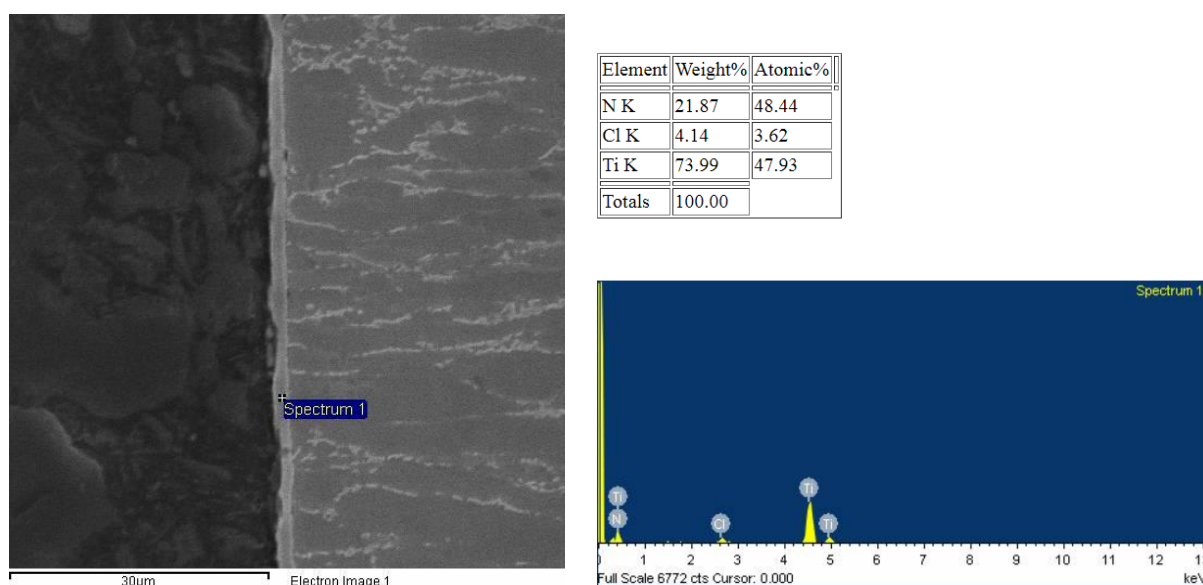
Slika 43. EDS analiza površine uzorka nitriranog u plazmi



Slika 44. EDS analiza površine uzorka nitriranog u solnoj kupci

Primjećujemo da je u kemijskom sastavu dominantan kisik i uz njega titan, u prosjeku je dva puta više kisika nego titana(atomski), što ukazuje na postojanje titanovog dioksida (TiO_2) na samoj površini umjesto da nastane zona spojeva(titana i dušika). Također uočavamo da nije prisutan dušik (N). Aluminijski (Al) se pojavljuje pa je pretpostavka da je dio kisika (O) vezan za njega u formu Al_2O_3 , on je vjerojatno sudjelovao u postupku oksidacije zajedno sa titanom (Ti).

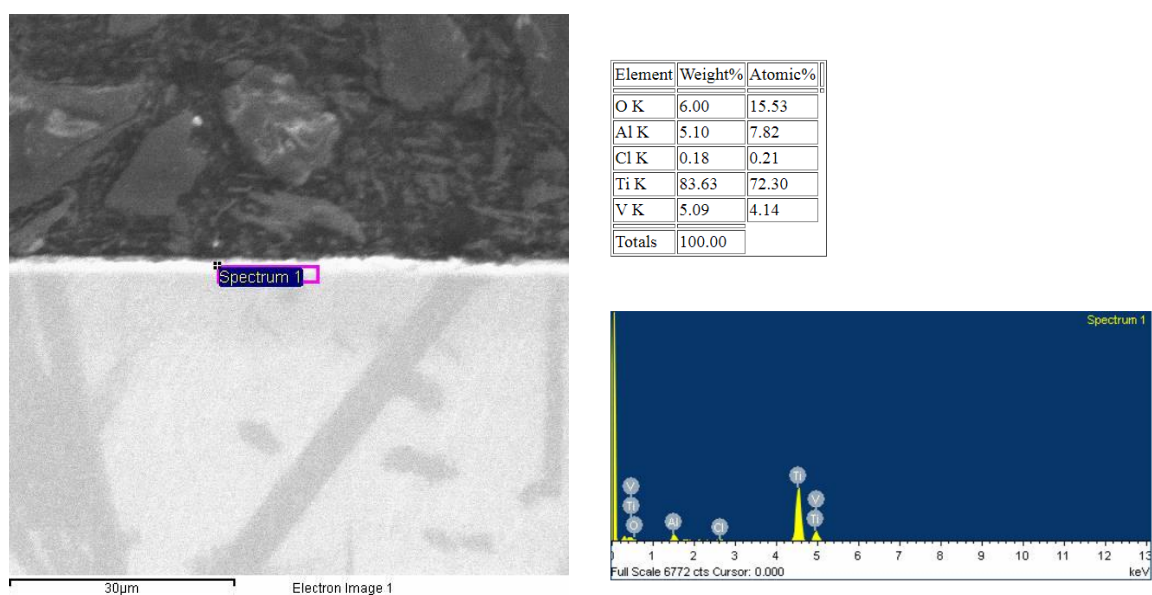
Ugljik (C) je tu vjerojatno zarobljen u elementarnom obliku iz kupke ili može biti da je vezan sa kalijem uz dio kisika (kalijev cijanat). Identificirani su ostatci soli, očito su u obliku filma zarobljeni sa oksidima. Zrake elektrona su uspjele probiti tanki oksidni sloj i zabilježile kemijski sastav legure. Pretpostavka da je silicij (Si) ostao kao nečistoća i zabilježeno je željezo (Fe) koje slobodno cirkulira u samoj kupci. Ovaj kemijski sastav tipičan je za površinu koja je prošla kroz solnu kupku za nitriranje, ali nije nastao nitrid nego oksidi (u većini tipičan rutil TiO_2). Slika 45. prikazuju EDS analizu poprečnog presjeka uzorka prevučenog TiN prevlakom.



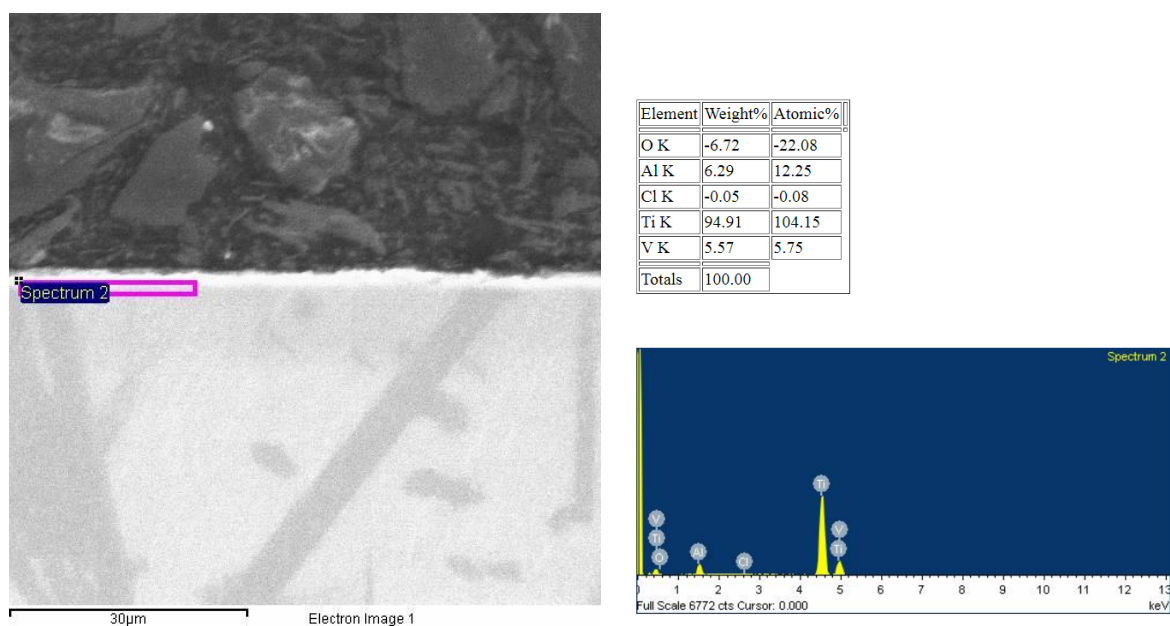
Slika 45. EDS analiza poprečnog presjeka uzorka prevučenog TiN prevlakom

Iz provedene EDS mikrokemijske analize može se zaključiti da je sastav TiN prevlake očekivan i u skladu sa odabranim parametrima nanošenja. Vidljiva je prisutnost klora koji je tipičan za postupak PACVD, ostaje plin otopljen u prevlaci.

Kako bi saznali detaljnije šta se nalazi ispod prevlake uzorak prevučen TiN smo podvrgnuli nagrizanju te proveli EDS analizu na dva različita mjesta na površini istog uzorka. Slika 46. i slika 47. prikazuju rezultate EDS analiza nenagriženog poprečnog presjeka uzorka prevučenog sa TiN prevlakom.



Slika 46. EDS analiza nenagriženog poprečnog presjeka uzorka prevučenog sa TiN prevlakom



Slika 47. EDS analiza nenagriženog poprečnog presjeka uzorka prevučenog sa TiN prevlakom

TiO₂ koji pasivira uzorak se ne uspije potpuno ukloniti otprašivanjem nego se ugradi u prevlaku. Nakon nagrizanja agresivnim sredstvom koje otapa okside sa površine ali i iz potpornog sloja može se uočiti da su pretpostavke oko mikropora bile netočne, jer su to mjesta na kojima je prisutan titanov dioksid (TiO₂) i on leguri služi kao potporni sloj. Što znači da se TiN prevlaka djelomično drži za podlogu djelomično za oksid.

7. ZAKLJUČAK

U radu je opisana problematika površinskog obrada titanove legure Ti6Al4V te njihova primjena, svojstva, modificiranja površine. Također opisane su mogućnosti analize, metode karakterizacije površinskih slojeva i prevlake

Iz provedenih ispitivanja se zaključuje sljedeće:

- Rezultati provedenih mjerenja ukazuju na povećanje parametara hrapavosti nakon plazmatskog nitriranja i PACVD prevlačenja TiN, u odnosu na leguru polaznog stanja.
- Svrstavanje TiN prevlake u HF1 razred znači da prevlaka pokazuje odlično svojstvo adhezivnosti na površinu osnovne legure. Ovakav rezultat ukazuje na dobar odabir parametara pripreme i prevlačenja uzorka.
- Debljina PACVD TiN prevlake iznosi $e = 2,11 \mu\text{m}$.
- Iz rezultata ispitivanja mikrotvrdoće vidi se razlika u tvrdoći površine toplinski neobrađenih uzoraka i uzoraka nitriranih u solnoj kupci i plazmi.. Površinska tvrdoća nitriranih uzoraka je za 80 HV0,05 veća od tvrdoće toplinski neobrađenih uzoraka.
- Na SEM slikama se vidi da kod plazmatski nitriranog uzorka i uzorka nitriranog u solnoj kupci nije došlo do nastanka zone spojeva. Dok kod uzorka s TiN prevlakom ispod prevlake postoji mikropore.
- EDS mikrokemijska analiza nam je potvrdila rezultate plazmatski nitriranog uzorka ,na čijoj se površini nije nalazio dušik. Uzorak nitriran u solnoj kupci prikazuje tipičan kemijski sastav za površinu koja je prošla kroz kupku za nitriranje, ali nije nastao nitrid nego oksidni sloj TiO_2 (uz prisutnost elemenata iz solne kupke: C, K, Al, Si, Fe).
- Iz provedene EDS mikrokemijske analize može se zaključiti da je sastav TiN prevlake očekivan i u skladu sa odabranim parametrima nanošenja. Vidljiva je prisutnost klora koji je tipičan za postupak PACVD, ostaje plin otopljen u prevlaci. Nakon nagrivanja agresivnim sredstvom koje otapa okside sa površine ali i iz potpornog sloja može se uočiti da su pretpostavke oko mikropora bile netočne, jer su to mjesta na kojima je prisutan titanov dioksid(TiO_2) i on leguri služi kao potporni sloj. Što znači da se TiN prevlaka djelomično drži za podlogu djelomično za oksid.

U nastavku istraživanja predlaže se nanošenje dvoslojne prevlake i određivanje optimalne kombinacije parametara otprašivanja koja će ukloniti okside pa se time može očekivati i bolja prionjivost TiN prevlake.

LITERATURA

- [1] D. Čorić: "POSEBNI METALNI MATERIJALI - III DIO", (digitalni udžbenik) FSB, 2017
- [2] I. Cijović-Alagić, M. Rakin: "INTEGRITET BIOMEDICINSKIH IMPLANTA OD TITANOVIH LEGURA (PRVI DIO)", 15.4.2008.; Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu, Srbija,
- [3] <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MTP641> (22.02.2018)
- [4] The Open Materials Science Journal, 2014, 8, 1-17 ;Enhancing the Properties of Ti6Al4V as a Biomedical Material: A Review
- [5] M. Stupnišek, B. Matijević: Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja, Zbornik savjetovanja „Materijali i tehnologijski razvoj“, Akademija tehničkih znanosti Hrvatske, Zagreb 2002, 105-113.
- [6] F. Cajner, B. Matijević: Predavanja iz kolegija "Toplinska obrada", autorizirana predavanja, FSB, Zagreb, 2014.
- [7] S. Kovačić: „Utjecaj nitiranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad“, Doktorski rad, FSB, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2015.
- [8] J. Bosslet, M. Mreutz: TUFFTRIDE® –/ QPQ® – process, Technical information, Durferrit GmbH, Mannheim, 2000.
- [9] F. Cajner, D. Landek, S. Šolić: Karakterizacija nitrokarburiranog sloja, MATRIB Vela Luka, 2006 (rad na CD-u).
- [10] M. Mainka, J. Bosslet: New Developments in salt bath nitrocarburizing, Varšava, 2003., 269-276 str.
- [11] F. Cajner, D. Landek: Influence of oxidation of nitrocarburized steel upon the resistance to wear and corrosion, Varšava, 2003.
- [12] B. Ulrich, M. Kreutz: Technologie der Salzschnmelzen, Landsberg / Lech Moderne Industrie, 2001.
- [13] S.S. Eskildsen, C. Mathiasen, M. Foss: Plasma CVD: process capabilities and economic aspects, Danish Technological Institute, Aarhus, 1999.
- [14] F. Cajner, I. Kumić, S. Kovačić, M. Cingesar: Publikacija ARISE projekta, FSB, Zagreb, 2014.
- [15] D. Heim, F. Holler, C. Mitterer: Hard coatings produced by PACVD applied to aluminium die casting, Institut für Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanuniversität, Leoben, Austria
- [16] H. Elmkhah, F. Mahboubi, A. Abdollah-Zadeh, S. Ahangarani, M. Raoufi, M. S. Mahdipoor: Size-dependency of corrosion behavior for TiN nanostructure coatings deposited by the PACVD method, Materials Letters, no. 82

- [17] S. Paskvale: Properties of PVD hard coatings, Univ. Ljubjana, Faculty Math. Phys., p.18, 2007.
- [18] Eifeler Group – High Tech Beschichtungen _ Beschichtung, Beschichtungen, Oberflächenbearbeitungen, PVD, CVD, Laserauftragsschweißen, Polieren, Wärmebehandlung, Härten, Härterei, Karlsruhe, <http://www.eifeler.com/> (22.02..2018.)
- [19] Stepenasto HSS svrdlo TiN C.K. 6 - 32 mm T3013 ukupna duljina 91 mm 3-površinska drška 1 komad _ Alat _ Conrad.hr, <https://www.conrad.hr/Stepenasto-HSS-svrdlo-TiN-C.K.-6-32-mm-T3013-ukupna-duljina-91-mm-3-povr%b9inska-dr%b9ka-1-komad.htm?websale8=conrad-hr&pi=1327576&ci=SHOP AREA 888407 1505994> (22.02..2018.)
- [20] Mastercut Tool Corp. _ World Class Manufacturer of Rotary Cutting Tools, <http://www.mastercuttool.com/drills/high-performance-coatings/> (22.02..2018.)
- [21] Katedra za mjerenje i kontrolu: Ispitivanje hrapavosti tehničkih površina, Podloge za predavanje, FSB, Zagreb, 2015.
- [22] Grilec, K., Jakovljević, S., Ivušić, V., Franz, M.: MATERIJALI I – 2.dio TRIBOLOGIJA, Podloge za predavanja, FSB, Zagreb, 2006.
- [23] Landek, D.: Tribologija i inženjerstvo površina, Vježbe iz kolegija, FSB, Zagreb, 2017.
- [24] Landek, D.: Karakterizacija površinskih slojeva I, Autorizirane vježbe, FSB, Zagreb, 2017.
- [25] TRIBOtechnic Calotester User's Guid
- [26] http://www.vorax.hr/dokumenti/hr/mjer_tvr_hr.html (22.02.2018.)
- [27] Horvat , T. : Povišenje otpornosti na adhezijsko trošenje titanove legure Ti6Al4V primjenom prevlake PACVD TiN, Završni rad, FSB, Zagreb, 2016.
- [28] 32 IP - vezba 2 - debljina 2016.
http://www.dpm.ftn.uns.ac.rs/dokumenti/Laboratorija_TO/Inzenjerstvo/IP%20-%20vezba%202%20-%20debljina%202016.pdf (22.02.2018.)
- [29] G. Mršić, S. Žugaj: Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), Zagreb, 2007,

PRILOZI

I. CD-R disc